

茨城大学重点研究
「グリーンデバイス開発研究」

茨城大学工学部附属
グリーンデバイス教育研究センター

2015年度
報告書

茨城大学重点研究プロジェクト「グリーンデバイス開発研究」
平成 27 年度報告書刊行にあたって

プロジェクト代表 池田輝之

2015 年 12 月にパリで COP21 (国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議) が行われました。この会議は、COP3 京都議定書の約束期間 (第 1 約束期間 : 2008–2012, 第 2 約束期間 : 2013–2020) 以降の新たな枠組みを決定する場となりました。この中で、新たに「世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて 2°C より十分低く保つとともに、1.5 °C に抑える努力を追求する」ことが決定されました。そのための取り組みとして、「今世紀後半に人為的な温室効果ガスの排出と吸収による除去の均衡を達成するために、最新の科学に従って早期削減を行う」とあります。今世紀中に二酸化炭素の排出を実質ゼロに抑制するという目標は、現在の状況を鑑みると「挑戦的」ですが、この目標について世界の合意がなされた以上、各国は今後大幅な CO₂ 排出の削減計画を策定していくことになります。日本は、2030 年までに、2013 年比で 26% の温室効果ガスを削減すべく計画の策定に動いています。

茨城大学グリーンデバイス教育・研究センターでは、低環境負荷社会の実現に向け、材料・デバイス・回路・分析・シミュレーション技術の英知を結集し、様々な人間の活動における省電力化、エネルギー利用の高効率化を目的とした研究を行っています。いずれも、温室効果ガスの削減に大きく寄与しうる分野にあり、今後、益々世間の期待を受ける存在といえるでしょう。

本年度は、主として次のような研究成果がありました。

- 1) SiC 半導体の性能を生かした低損失インバータ実現のため新しいコンセプトの応力緩和機能を有する接合技術の開発
- 2) 電流誘起磁壁移動の原理を用いた低消費電力磁気メモリの開発
- 3) 超伝導デバイスの開発
- 4) 高性能熱電素子の開発
- 5) これらの研究開発を効率よく推進するための実験的、理論的支援ツールの開発

これらの成果は、本成果報告書に加え、査読付学術論文 16 編、国内外における研究発表 46 件 (うち、国際会議 3 件) などで発表して参りました。また、我々が研究代表機関として提案していた研究プロジェクトが、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の平成 27 年度「エネルギー・環境新技術先導プログラム」に採択されたのをはじめ、8 件の競争的外部資金 (科研費以外) 及び 4 件の科学研究費補助金を獲得致しております。

H28 年度も、全力で研究開発に邁進して参ります。引き続き、ご指導・ご支援を賜りますようお願い申し上げます。

—目次—

1. 活動概要

— 1 —

2. 研究報告

1. 「A New Lead-Free Solder Joint utilizing Superplastic Al-Zn Eutectoid Alloy for Next Generation SiC Power Semiconductor Devices」
(大貫 仁) — 4 —
2. 「Pinning Effect of Fe(CIO) and Ti(CIO) Compounds on Cu Grain Growth in Very Narrow CuWires」
(永野 隆敏, 篠嶋 妥, 大貫 仁) — 10 —
3. 「高性能熱電変換材料の開発」
(池田 輝之) — 15 —
4. 「低消費電力磁気メモリの開発」
(小峰 啓史) — 18 —
5. 「熱電材料のハイスループット熱物性計測」
(太田 弘道, 西 剛史) — 20 —
6. 「超伝導デバイス開発研究」
(島影 尚) — 23 —
7. 「The Relationship Between Nano-cluster Precipitation Process and Thermal Conductivity in Si/Ge Amorphous Multi-Layer Films: Effects of Cu Addition」
(篠嶋 妥) — 26 —

3. プロジェクト業績

1. 業績一覧

— 34 —

1.活動概要

グリーンデバイス教育・研究センター 平成27年度活動計画・実施結果調書

1. 技術・研究開発分野

担当者氏名: 池田輝之	Email: teruyuki.ikeda.hy@vc.ibaraki.ac.jp
<p>1. 計画名・実施予定時期</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 計画名: 1) SiC 半導体の性能を生かした低損失インバータ実現のため新しいコンセプトの応力緩和機能を有する接合技術の開発 2) 電流誘起磁壁移動の原理を用いた低消費電力磁気メモリの開発 3) 超伝導デバイスの開発 4) 高性能熱電素子の開発 5) これらの研究開発を効率よく推進するための実験的, 理論的支援ツールの開発 効率よく推進するための実験的, 理論的支援ツールの開発 <ul style="list-style-type: none"> ・ 実施予定時期: 1)~5) いずれも H27 年 4 月~H28 年 3 月 <p>2. 実施内容:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 応力緩和機能を有する接合技術を利用して, 使用温度が 250°C以上と高くでき, -40°C~300°Cの過酷な温度サイクルにも耐えることができる高温ハンダを実現する. 2) 駆動電流によるセルフアシスト効果を積極的に取り入れたメモリ構造を実現し, 材料, 積層構造, メモリ構造を調整することで, さらに大きな情報転送レートを得る. 3) BSCCO 薄膜からジョセフソン接合の特性を得られるかを調べる. 4) 環境低負荷熱電材料のナノ構造化, 高性能化を進める. 5) 広い範囲での局所熱拡散率測定を可能にする. また, ナノ構造化熱電材料の相変態プロセスを計算機によりシミュレートする. <p>3. 実施体制(注: 外部の人も含む)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 責任者: 池田輝之 メンバ: 小峰啓史、太田弘道、篠嶋 妥、稲見 隆、永野隆敏、大貫 仁、玉橋邦裕、菅原良孝、武田茂樹、島影 尚、西剛史(茨城大学)、三村耕司、打越雅仁(東北大)、近藤和夫(大阪府立大)、石川信博、木村 隆((nims)、川又勇司、豊田良孝、芹沢弘二、坂本健志(千住金属)、長谷川靖洋(埼玉大学) <p>4. 実施における課題:</p> <p style="padding-left: 20px;">特になし</p>	
<p>5. 実施結果(年度末に記載)</p> <p>(結果)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 超塑性を利用し応力を緩和する新しいコンセプトの接合技術を確立した. ・ スピン流発生源としての熱-スピン変換の基礎検討を行った. ・ 熱電材料(マグネシウムシリサイド及びシリコンなど)のナノ構造化及び多孔質化を行った. ・ ナノワイヤ熱電材料における量子効果および表面効果を検討した. ・ 広い範囲での局所熱拡散率測定法を確立した. ・ マグネシウムシリサイド中へのシリコンの析出過程等を計算機にてシミュレートする技術を確立した. ・ これらの結果に関する学術誌等への論文発表, 学会等における発表のリストは, 本年度報告書に掲載している. <p>(課題)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 今後, ナノ構造化に必要な実験条件の最適化を行う. ・ 磁性薄膜における熱-スピン変換の効率向上を検討する. ・ ナノワイヤ熱電材料における表面効果の実証試験を行う. 	
<p>6. その他(参考資料、報告書など)</p>	

2. 人材育成

・ 担当者氏名:池田輝之	Email:teruyuki.ikeda.hy@vc.ibaraki.ac.jp
1. 計画名・実施予定時期	
・ 計画名:プロジェクト獲得のためのミーティング	
・ 実施予定時期:H27 年4月～H28 年3月	
2. 実施内容:	
月一度, センターのメンバー数名及び外部の研究者を招き, 大型研究プロジェクト獲得を目指すための討論を行う。	
3. 実施体制(注:外部の人も含む)	
・ 責任者:池田輝之	
・ メンバ:小峰啓史、太田弘道、篠嶋 妥、稲見 隆、永野隆敏、大貫 仁、玉橋邦裕、菅原良孝、	
・ 武田茂樹、島影 尚、西剛史(茨城大学)、長谷川靖洋(埼玉大学)	
4. 実施における課題: …調整が必要な事項、予算計画など。ない場合は、特になしとする。	
特になし	
5. 実施結果(年度末に記載)	
(結果)	
センターのメンバー数名及び外部の研究者を招き, 大型研究プロジェクト獲得を目指すための討論を毎月一度行っている。	
(課題)	
特になし。	
6. その他(参考資料、報告書など)	

(注)複数の計画がある場合は、必要に応じて欄を追加する。

3. 資金獲得

担当者氏名: 池田輝之	Email: teruyuki.ikeda.hy@vc.ibaraki.ac.jp
1. 計画名・実施予定時期	
・ 計画名: ナノワイヤー熱電材料の開発 平成 27 年度 NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム	
・ 実施予定時期: H27 年 9 月	
・ 計画名: 科研費及びその他の助成金への応募	
・ 実施予定時期: H27 年 4 月～H28 年 3 月	
2. 実施内容:	
上記外部資金プロジェクトへの応募	
3. 実施体制(注: 外部の人も含む)	
・ 責任者: 池田輝之	
・ メンバ: 小峰啓史、太田弘道、篠嶋 妥、稲見 隆、永野隆敏、大貫 仁、玉橋邦裕、菅原良孝、	
・ 武田茂樹、島影 尚、西剛史(茨城大学)、長谷川靖洋(埼玉大学)	
4. 実施における課題:	
特になし	
5. 実施結果(年度末に記載)	
(結果)	
・ 「革新的ナノスケール制御による高効率熱電変換システムの実現」(平成 27 年度エネルギー・環境新技術先導プログラム H27 年 8 月) が採択された。	
(課題)	
特になし。	
6. その他(参考資料、報告書など)	

(注) 複数の計画がある場合は、必要に応じて欄を追加する。

2.研究報告

A New Lead-Free Solder Joint utilizing Superplastic Al-Zn Eutectoid Alloy for Next Generation SiC Power Semiconductor Devices

Jin Onuki^{1,a}, Akane Saitou^{2,b}, Akio Chiba^{1,c}, Kunihiko Tamahashi^{1,d},
Yoshinobu Motohashi^{3,e}, and Yuji Kawamata^{4,f}

¹Department of Materials Science and Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 316-8511, Japan

²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 316-8511, Japan

³Professor of Emeritus, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 316-8511, Japan

⁴Executive Managing Director, Development and Engineering Division, Senju Metal Industry, Co. Ltd., 1 Matsuyama-cho, Moka-shi, Tochigi-ken, 321-4346, Japan

^aohnuki@mx.ibaraki.ac.jp, ^bAkaneA.Saito@jp.sony.com, ^cmatchba@mx.ibaraki.ac.jp,
^dmattmhs@mx.ibaraki.ac.jp, ^eymotoha@net1.jway.ne.jp, ^fykawamata@senju-m.co.jp

Keywords: Superplasticity, Al-Zn eutectoid alloy, solder, High-temperature power semiconductor devices.

Abstract. A new high-temperature lead-free solder joint which withstands up to 300°C utilizing superplasticity in the Al-Zn eutectoid alloy has been developed to realize SiC power semiconductor devices. The new solid state joining process consists of interfacial cleaning of joints utilizing superplasticity of the Al-Zn-eutectoid alloy at 250°C followed by diffusion bonding between 350 and 390°C. The bonding strength of the new joints exhibits almost the same value at the temperature range from RT to 300°C, above which it decreases slightly with increasing temperature. It is also found that the bonding strength of the new joints is 8 times as high as those of a high-temperature Pb-5wt%Sn-1.5wt%Ag solder and the Al-Zn eutectoid alloy solder without utilizing superplasticity at 250°C. The Al-Zn eutectoid alloy solder joint has shown high reliability in the temperature cycle testing between 50°C and 300°C up to 300 cycles.

Introduction

Much attention has been paid to green power devices to prevent carbon dioxide exhausted from automobiles and industrial equipment [1-3]. In these vehicles and equipment, electrical inverters which convert from direct current (DC) to three-phase alternating current (AC) are necessary [4]. The inverters are required for small sized, light weight and highly reliable, and hence their power density becomes very high, leading to the necessity of high-temperature operation of power devices [5]. The next generation power devices using SiC can be applicable for a high-temperature usage from 200 to 400°C.

Figure 1 shows an example of a schematic representation of SiC MOSFET. High-temperature SiC MOSFET is bonded to a heat dissipation Cu plate through insulating plate by using high-temperature solders. The SiC MOSFET is also connected to an external terminal by aluminum wire bonding technology. These devices are molded with heat resistant resin. However, difficulties for the realization of high-temperature operation of SiC power devices are mainly due to the fact that excellent high-temperature Pb free solders have not yet been developed.

For lead free high-temperature solders, Bi-2.5wt%Ag, Au-20wt%Sn, Sn-91wt%Zn, Sn-3.5wt%Ag and Sn-0.7wt%Cu eutectic solders have been developed [6-12]. Usable temperatures for these solder joints are not so high i.e., lower than 200°C. On the other hand, an Al-95wt%Zn alloy with eutectic

composition having a melting temperature of 380°C has also been developed as a high-temperature lead free solder [2-4].

However, these solders have eutectic compositions and hence reactions between molten solders and solid state metallization during soldering process are inhomogeneous and very fast in some parts of joints, which leads to the non-uniform formation of many kinds of thick intermetallic compounds and voids, resulting in the formation of brittle joints.

To prevent the occurrence of voids and thick intermetallic compounds, it will be a most promising method to use solid state bonding. However, the drawback in the solid state bonding is mainly based on the necessity of a very high press stress and very long holding time at peak temperature to remove interfacial oxide layers by mutual deformation between the bonding layers so as not to form voids during joining. This process often results in excessive deformations of samples or semiconductor chip damages in the case of joining between semiconductors and substrates.

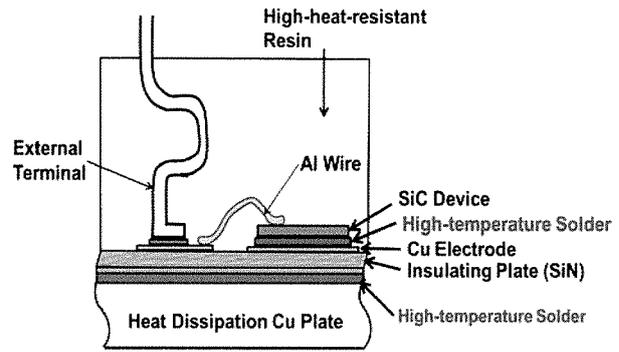


Figure 1 A Schematic representation of MOS Power Device

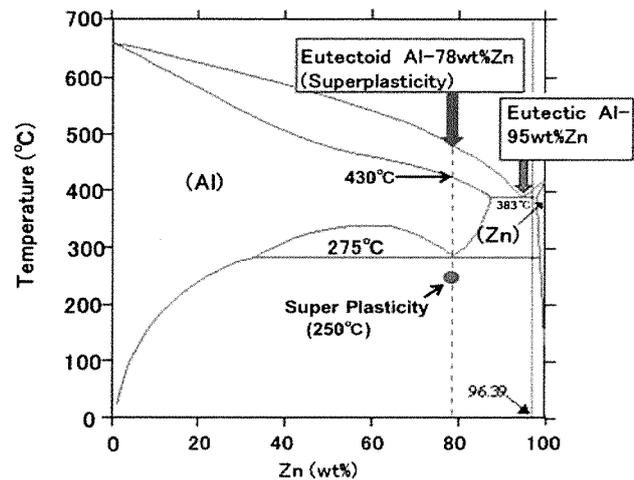


Figure 2 Phase Diagram of an Al-Zn Alloy

Joining Concept of Utilizing Superplasticity in Al-Zn Eutectoid Alloy

We have developed a new solid state bonding technology utilizing superplasticity in a Al-78wt%Zn alloys [13,14] for the first time. As shown in Fig.2, there are eutectic composition (95wt%Zn) and eutectoid composition (78wt%Zn) in an Al-Zn binary phase diagram [15]. It is well known that the Al-Zn alloy with eutectoid composition (78wt%Zn) exhibits superplasticity typically at around 250°C [13,14]. In addition, melting point of the alloy is 430°C, which is thought to be high enough for the devices.

Our challenge is to develop a new solid state bonding technology utilizing superplasticity in the Al-Zn eutectoid alloy so as not to form voids in the joints through cleaning up of the interfaces by the superplastic deformation and filling of the eutectoid Al-Zn solders into all parts of bonding interfaces even if the press stress is low and holding time is short at peak temperature. The process is followed by successive diffusion bonding at 350-390°C.

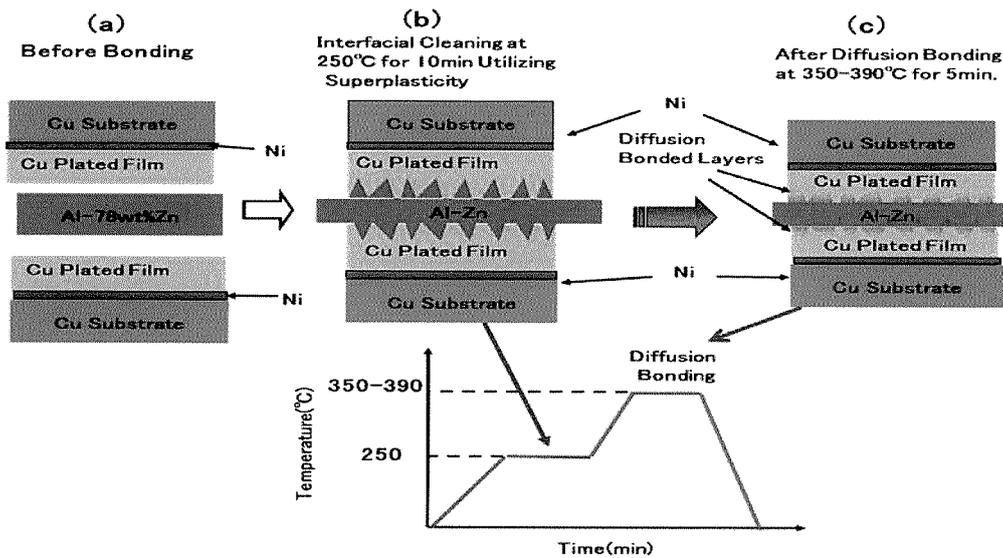


Figure 3 Bonding process with utilizing superplasticity of Al-78wt%Zn alloy solder

Figure 3 shows a schematic representation of the bonding process utilizing superplasticity in the Al-78wt%Zn solder. The 5 μ m thick Ni films and 10 μ m thick Cu films were electrodeposited on to Cu substrates in this order as shown in Fig.3 (a). After the electro-deposition, samples were annealed in a mixed gas of Ar+3 % H₂. As shown in Fig.3 (b), the Al-78wt%Zn solders of 200-300 μ m in thickness were set between Cu/Ni/Cu plates and they were at first heated up to 250°C and kept for 10min at the temperature to draw cleaning up phenomena of bonding interfaces by the superplastic deformation of the Al-78wt%Zn alloy solder under low press stress of 10MPa in the same Ar+3%H₂ atmosphere. After that they were also heated up to 350-390°C and kept for 5min in the Ar+3%H₂ atmosphere under the same press stress of 10MPa to enhance interfacial diffusion between the Al-78wt%Zn alloy solder and Cu films as shown in Fig.3 (c).

The melting point of this alloy solder is 430°C, and hence the joints is expected to withstand up to 400°C use. As this alloy solder exhibits superplasticity at around 250°C, it easily deforms with low press stress of 10MPa and cleans up the mutual bonding interface, which will enhance interfacial diffusion in the next diffusion bonding process at 350°C-390°C, leading to firm bonding with much less voids. The successive joining between SiC power devices and Cu plated SiN substrates utilizing the Al-78wt%Zn superplasticity solders has been done under the same condition (see Fig.1).

Figure 4 shows a schematic representation of the bonding process without utilizing superplasticity in the Al-78wt%Zn solder. In this process, samples were heated directly to 350-390°C. In this temperature range, an initial equi-axial and fine-grained polycrystalline microstructure, which is an origin of the occurrence of superplasticity in the alloy, transforms into a polycrystalline α' phase having a large grain size which cannot show superplasticity.

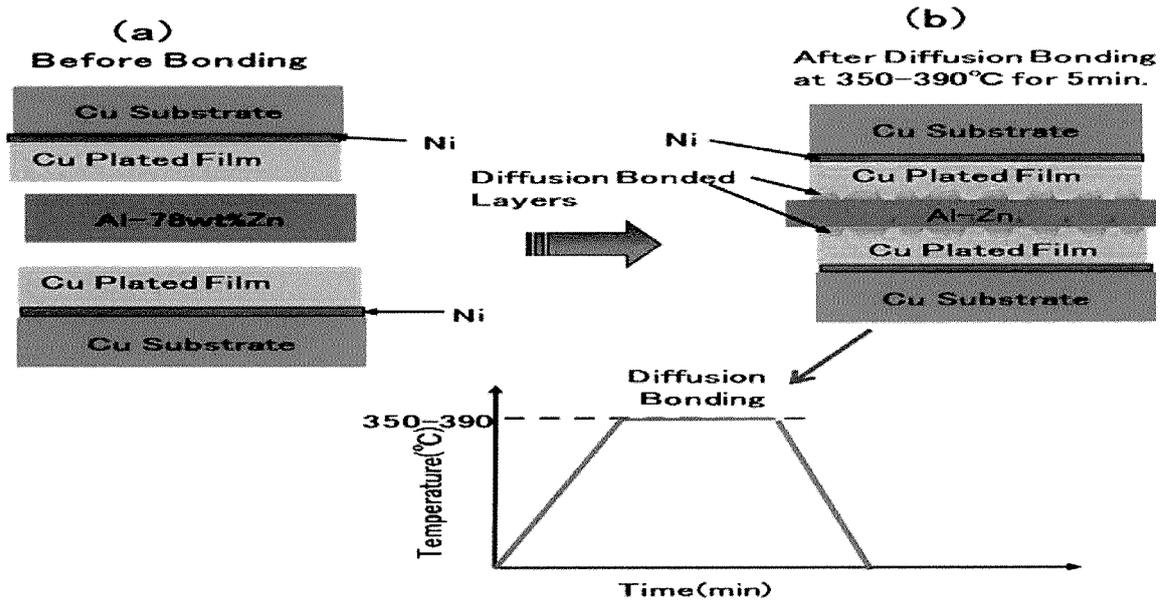


Figure 4 Bonding process without utilizing superplasticity of Al-78wt%Zn alloy solder

Results and Discussion

Figure 5 shows SEM micrographs of joints bonded with the eutectoid Al-78wt%Zn alloys with and without utilizing superplasticity. Many voids are seen for joints bonded with the alloy solder without utilizing superplasticity, while few voids are seen in the joints bonded with the alloy solder with utilizing superplasticity. It is also found that the thickness of the Cu plated film after the bonding was carried out with utilizing superplasticity is less than one-half of the bonds without utilizing superplasticity.

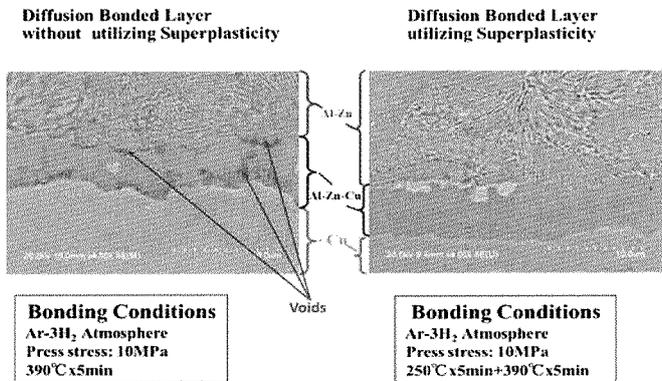


Figure 5 SEM Micrographs of Joints

This means that superplastic deformation has cleaned the bonding interface, resulting in the enhancement of interfacial diffusion between alloy solder and Cu plated film in the next diffusion stage. We have confirmed that the area percentage of voids for the former was about 3-5%, while that for the latter was less than 0.3%. This result has clearly shown that the bonding process utilizing superplastic deformation at 250°C is quite useful to control the void formation.

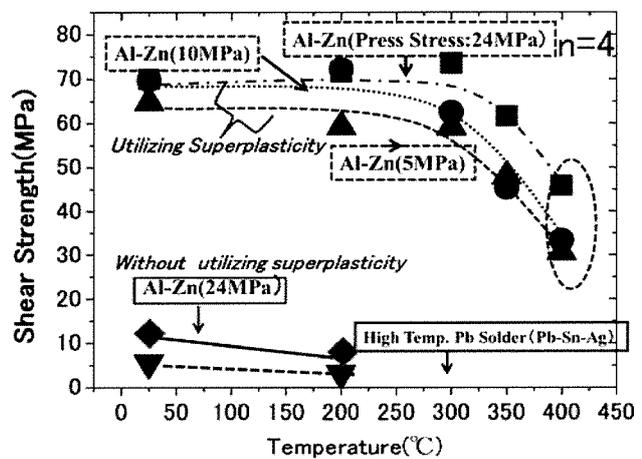


Figure 6 Shear Strength of Joints as a Function of Temperature

Figure 6 shows the comparison of the shear strengths of the bonds formed with soldering using the eutectoid Al-78wt%Zn solder with and without utilizing superplasticity and that of a high-temperature Pb-5wt%Sn -1.5wt%Ag solder as a function of heating temperature up to 400°C. Shear tests of the bonds were carried out as shown in Fig.7 after keeping the

joints for 5min at each temperature. It is found that the strength of bonds formed with utilizing superplasticity is about the same level from RT to 300°C, above which it decreases slightly with temperature. The strengths of bonds formed by soldering with eutectoid Al-Zn alloy without utilizing superplasticity and by soldering with high-temperature Pb-5wt%Sn -1.5wt% Ag solder became very low at 200°C. These values are found to be less than 1/8 of that of the bonds formed by the new soldering process.

Figure 8 is SEM micrographs of SiC/Al-Zn/Cu/SiN bonds after temperature cycle test.

Figure 8 (a) shows an appearance of the bonds, while Fig.8 (b) shows a magnification of the Fig.8 (a). We have confirmed that no degradation of both SiC and Al-Zn solder occurred after temperature cycle tests between 50°C and 300°C up to 300 cycles. From above results, we do believe that this new eutectoid Al-Zn solder utilizing superplasticity will be a promising candidate as a lead free high-temperature solder for high-temperature power devices.

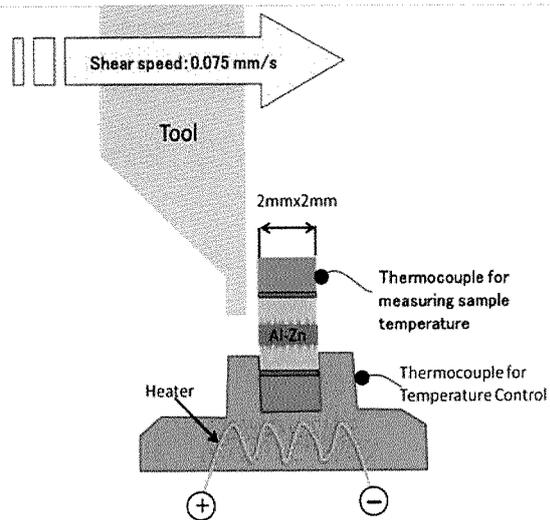


Figure 7 Schematic illustration of equipment for measuring Shear strength of bonds

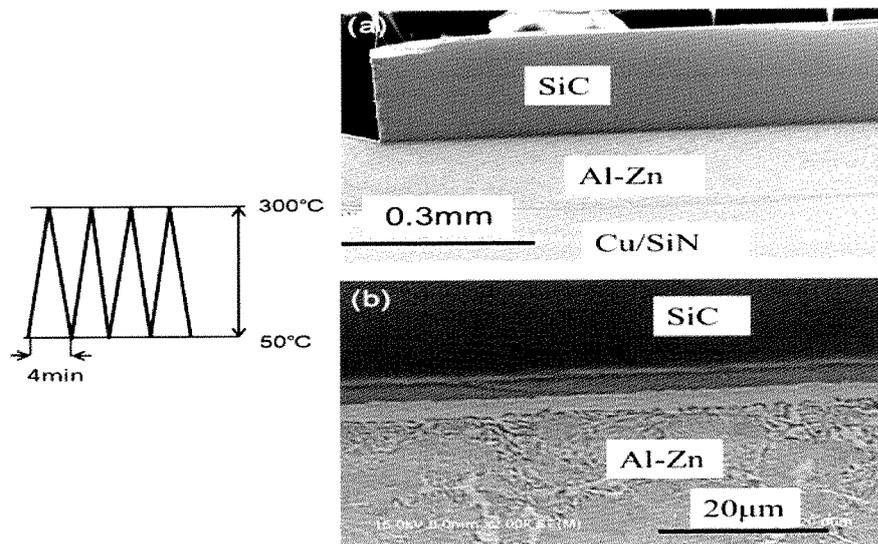


Figure 8 Cross-sectional SEM Micrographs after Temperature Cycle Tests (300Cycle)

Summary

A new high-temperature Al-Zn lead-free soldering process utilizing superplasticity has been developed to realize high performance SiC power devices. The new joining process consists of interfacial cleaning of joints caused by the superplastic deformation of the Al-Zn-eutectoid alloy at 250°C and subsequent diffusion bonding at 350 to 390°C. The Al-Zn solder joint developed has been proved to have a very high strength even at 300°C and high reliability in the temperature fluctuation tests from 50°C to 300°C up to 300 cycles.

References

- [1] T. Kurosu, K.P. Khoo, Y. Nakamura, K. Ozaki, N. Ishikawa, J. Onuki, "Reliability Enhancement of Thick Al-Cu Wire Bonds in IGBT Modules Using Al₂Cu Precipitates", *Mater. Trans.* 53 (2012) 451-456.
- [2] H. Ohashi, et al., "Power Electronics Innovation with Next Generation Advanced Power Devices", *IEICE*, Vol.E87-B, No.12, 2004, pp. 3422-3429.
- [3] P.L. Dreike, D.M. Fleetwood, D.B. King, D.C. Sprauer, T.E. Zipperian, "Electronic Device Technologies and Potential Applications", *IEEE Trans. CPMT*, Part A17 (1994) 594-609.
- [4] M.C. Shaw, J.R. Waldrop, S. Chandrasekaran, B. Kagalwara, "Enhanced Thermal Management by Direct Water-Spray of High-Voltage", "High-Power Devices in a Three-Phase 18-hp Motor Drive Demonstration", *Proc. 2002 Inter Society Conference on Thermal Phenomena*, pp. 1007-1014.
- [5] S-J. Kim, K-S. Kim, S-S. Kim, C-Y. Kang, "Characteristics of Zn-Al-Cu Alloys for High Temperature Solder Application", *Mater. Trans.* 49 (2008) 1531-1536.
- [6] R.R. Chromik, D-N. Wang, A. Shungar, L. Limata, M.R. Notis, R.P. Vinci, "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds in the Au-Sn System", *J. Mater. Res.* 20 (2005) 2161-2172.
- [7] C-C. Chi, T-H. Chuang, "Intermetallic reactions in Sn-3.5Ag solder ball grid array packages with Ag/Cu and Au/Ni/Cu pads", *J. Electronic Mater.* 35 (2006) 471-478.
- [8] Y.T. Lai, C.Y. Liu, "Study of Wetting Reaction between Eutectic AuSn and Au Foil", *J. Electronic Mater.* 35 (2006) 28-34.
- [9] D. Li, S. Delasante, G. Borzone, "The Effect of Sb Addition on Sn-based Alloys for High-temperature Lead-free Solders: An Investigation of the Ag-Sb-Sn system", *J. Electronic Mater.* 41 (2012) 67-85.
- [10] J.S. Kim, W.S. Choi, D. Kim, A. Shkel, C.C. Lee, "Fluxless Silicon-to-Alumina Bonding Using Electroplated Au-Sn-Au Structure at Eutectic Composition", *Mater. Sci. Eng.* A458 (2007) 101-107.
- [11] J. Chang, S-K Seo, H. Mo Lee, "Phase Equilibria in the Sn-Ni-Zn Ternary System: Isothermal Sections at 200°C, 500°C, and 800°C", *J. Electronic Mater.* 39 (2010) 2643-2652.
- [12] K. Sukanuma, S-J. Kim, K-S. Kim, "High-temperature lead-free solders: Properties and possibilities", *JOM* 61 (2009) 64-71.
- [13] R.W. Logan, A.K. Mukherjee, "Effect of Thermomechanical Treatment on Superplasticity of Zn - 22%Al", *Mater. Sci. Eng.* 54 (1982) 237-246.
- [14] P.M. Hazzledine, Y. Motohashi, "Important Parameters in Superplastic Deformation of Single Phase and Two Phase Alloys", *Proc. International Conf. on Superplasticity*, 1985, Grenoble, pp. 1.1-1.15.
- [15] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, 1958.



Pinning Effect of Fe(ClO) and Ti(ClO) Compounds on Cu Grain Growth in Very Narrow Cu Wires

Takatoshi Nagano,^{a,z} Yasushi Sasajima,^a Nobuhiro Ishikawa,^b Kunihiro Tamahashi,^a
Kishio Hidaka,^c and Jin Onuki^a

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^bAdvanced Key Technologies Division, The National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

^cDepartment of Education, Art and Science, Yamagata University, Yamagata 990-8560, Japan

We have clarified that the grain growth of Cu in very narrow Cu wires is reduced by the pinning effect of Fe(ClO) and Ti(ClO) compounds at a grain boundary based on results of a nano-order-analysis of aberration-corrected scanning transmission electron microscope (C_s -corrected STEM) observations and an ab initio calculation. From the calculation, we estimated the segregation energy for the Fe(ClO) and Ti(ClO) compound impurities at the Cu grain boundary. Combining the ab initio calculation and measurement results, we proposed a pinning mechanism to suppress the grain boundary movement.

© 2015 The Electrochemical Society. [DOI: [10.1149/2.0021511eel](https://doi.org/10.1149/2.0021511eel)] All rights reserved.

Manuscript submitted May 22, 2015; revised manuscript received July 28, 2015. Published August 26, 2015.

Incoherent structures in materials, such as crystal surfaces, interfaces, dislocations and vacancies, have their own unique electronic structure resulting from broken periodicity and segregation of dopants and impurities. The segregated atoms reduce the movement of a grain boundary by the pinning effect,¹ and play a crucial role in determining material properties by controlling grain growth. Therefore, controlling grain boundary structure is very important to precisely control material properties.² In Cu wiring, it has been proved experimentally that impurities such as S and Cl affect the properties of plated Cu films by reducing the grain growth during annealing.³ Hence, it is very important to clarify the place where impurities exist in Cu interconnects. Barnes et al.⁴ used time-of-flight secondary ion mass spectrometer (TOF-SIMS) measurements to show that impurities segregate in Cu films. As indirect verification, we have clarified that the Cu grain size is enlarged uniformly by the plating process with a very-high-purity electrolyte and anode; this is because the process avoids impurity segregation at grain boundaries.⁵ However, decisive evidence that shows Cl atoms exist at grain boundaries has not been shown yet.

If we can clarify the kinds of impurities and the role of impurities in the grain growth process during annealing, we can control grain size distributions by removal of the harmful impurities from electroplating materials leading to the realization of very low resistivity and high electro-migration resistant Cu wires for future high speed and low electric power consumption large scale integrations (LSIs). Therefore, nano-scale analysis of the segregated elements at the grain boundary and an understanding of the segregation mechanism are indispensable.

Previously, we directly observed the impurities and precipitates at the grain boundary and in the grains of Cu polycrystal wires buried in a trench using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (C_s -corrected STEM).⁶ We found that Cl was concentrated at the grain boundary, while O and C were observed both at the grain boundary and in the grains. The results of C_s -corrected STEM indicate the possibility of controlling the impurities at the grain boundary on a nano-scale, which will lead to realization of high performance LSIs.

These findings will encourage innovative advancement of the electrodeposition process for fabrication of very narrow Cu wires under 30 nm width; however, the question whether or not such light impurities can exist at grain boundaries for a long time and reduce the movement of Cu grain boundaries during isothermal annealing is still unanswered. In the present study, we investigated elements at the grain boundaries by a nano-order-analysis of C_s -corrected STEM observations and found that metallic atoms of Fe and Ti exist together with Cl and O. We used an ab initio calculation to clarify that the grain growth of Cu in very narrow Cu wires can be reduced by the pinning effect of Fe(ClO) or Ti(ClO) compounds formed at grain boundaries. This means that metallic atoms like Fe and Ti play a bigger role in control-

ling grain growth than Cl only. This result suggests the measure that we should adopt to get uniform grain growth.

Measurement and Calculation Methods

STEM method.— For the C_s -corrected STEM observations, we produced a Cu wire structure as follows. Trenches in a four-point probe geometry of 80–100 nm width, with 200 nm height and 1 mm length, and four 200 μm square pads with 200 nm height each were patterned in silicon dioxide dielectric films using electron beam lithography and reactive ion etching. Ultrathin TaN/Ta (TaN: 7.5 nm; Ta: 7.5 nm) and a 50 nm seed layer were sputter-deposited on the trenches. After that, an 8 inch wafer was cut into 10 mm square chips for the electroplating. Cu electroplating was done on the 10 nm square chip cathode set on the rotating electrode (1000 rpm) in a 0.2 dm³ electroplating bath kept at 298 K. The plating solution contained 0.631 mol/dm³ CuSO₄ · 5H₂O, 0.105 mol/dm³ H₂SO₄, and 50 ppm HCl. The required organic accelerator, organic suppressor and organic leveler were also added to the plating solution. The purity of the Cu anode was 8N and the applied DC current was 5 mA/cm². The dc plating time was 110 s, and the thickness of the electroplated layer was 200 nm. After electroplating, the substrate was annealed at 573 K for 0.5 h in a vacuum atmosphere of 6.6×10^{-4} Pa to expedite recrystallization using rapid thermal annealing (RTA). After RTA, the substrate was given a chemical mechanical polishing (CMP) to remove the excess Cu and TaN/Ta layers from the trenches. The detailed conditions of the electroplating and obtained Cu wire structure can be found in Reference 6. A thin slice was cut from the Cu wire by the micro sampling method, and C_s -corrected STEM analysis in the cross-sectional direction of 80–100 nm wide Cu wires was done using the C_s -corrected STEM (Hitachi HD-2700), equipped with an EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) analyzer, and operated at 200 kV. The analyzed region was a cylindrical shape with 4 nm diameter and 70 nm height.

Calculation method.— We performed an ab initio calculation with the Vienna ab initio simulation package code (VASP 4.6).^{7–9} In the VASP program, the Kohn–Sham equations are solved with a generalized gradient approximation proposed by Perdew and Wang¹⁰ and Perdew et al.¹¹ and the projector-augmented wave approach (PAW).^{12,13} The PAW potential for Cu, Fe, Ti, Cl and O were respectively constructed by treating the $(3p)^6(3d)^{10}(4s)^1(3d)^7(4s)^1(3d)^3(4s)^1(2s)^2(2p)^5$ and $(2s)^2(2p)^2$ as valence states.

We constructed the Cu interface model of a prismatic ($\Sigma = 13b$) grain boundary model with periodic boundaries (two oppositely directed grain boundaries in the model) and a total of 220 Cu atoms in the supercell with dimensions of $17.3 \times 11.7 \times 12.5 \text{ \AA}^3$. We focused on the unstable interface in the (111) oriented slab where grain growth easily occurs in order to evaluate the effect of segregation.¹⁴

The supercell size for the present study was large enough to

^zE-mail: takatoshi.nagano.rx78-02@vc.ibaraki.ac.jp

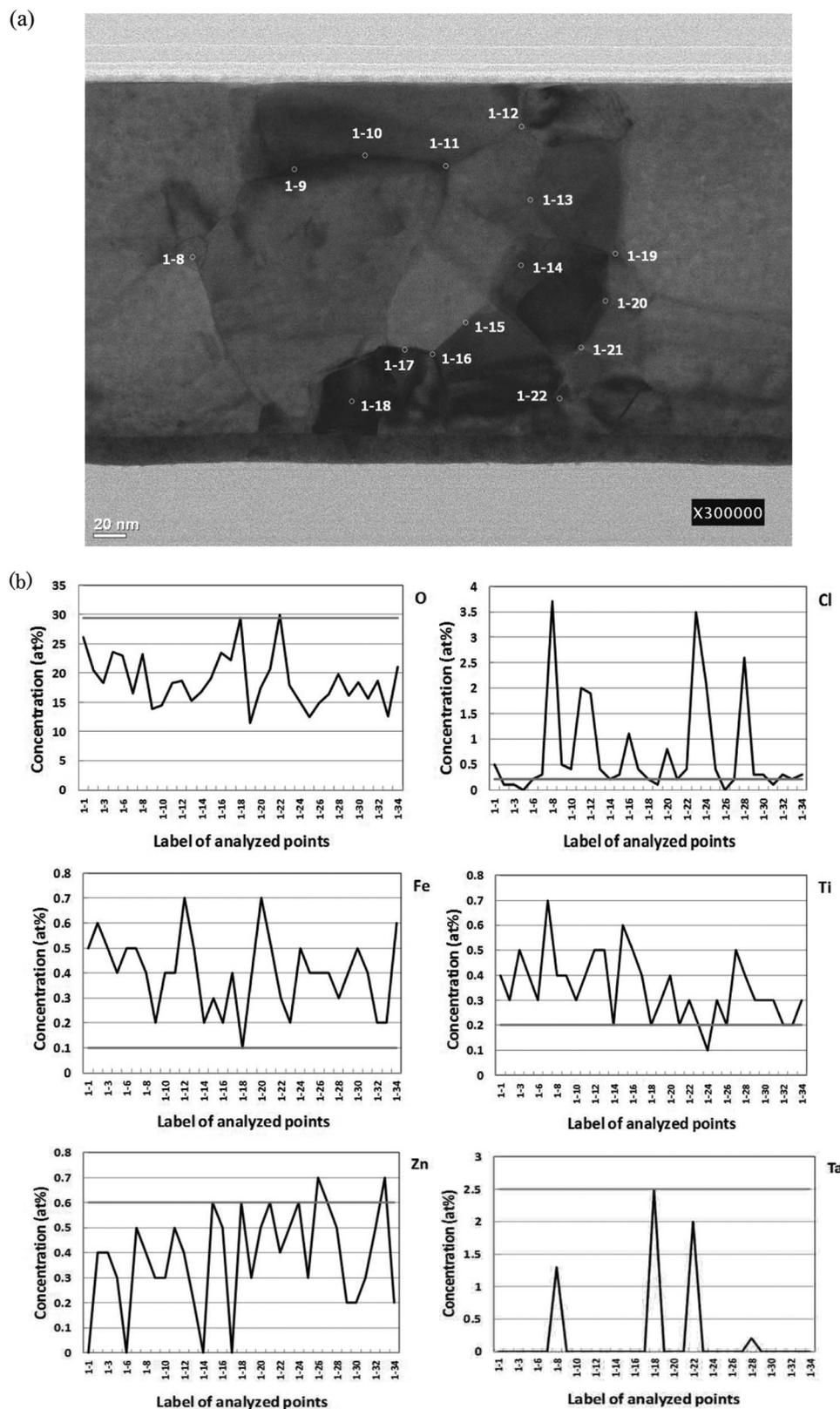


Figure 1. (a) Bright field image of Cu wire along the longitudinal direction. (b) Atomic concentration of the detected impurities, O, Cl, Fe, Ti, Zn and Ta at the analyzed points.

minimize the energy of the grain boundary model and to allow sufficient flexibility for possible dopant substitution near the grain boundary. As a reference for comparison,¹⁵ the supercell grain boundary model with 220 atoms for pure crystalline Cu with similar dimensions was also constructed. The models were then fully relaxed using VASP

with an energy cutoff of 700 eV and k-points meshing ($2 \times 2 \times 2$) in the Monkhorst k-points scheme. The optimization procedure was converged to the 0.005 eV tolerance limit.

For the $\Sigma 13$ structure frequently observed in the (111) interface of Cu polycrystals, we estimated the tendency for segregation using the

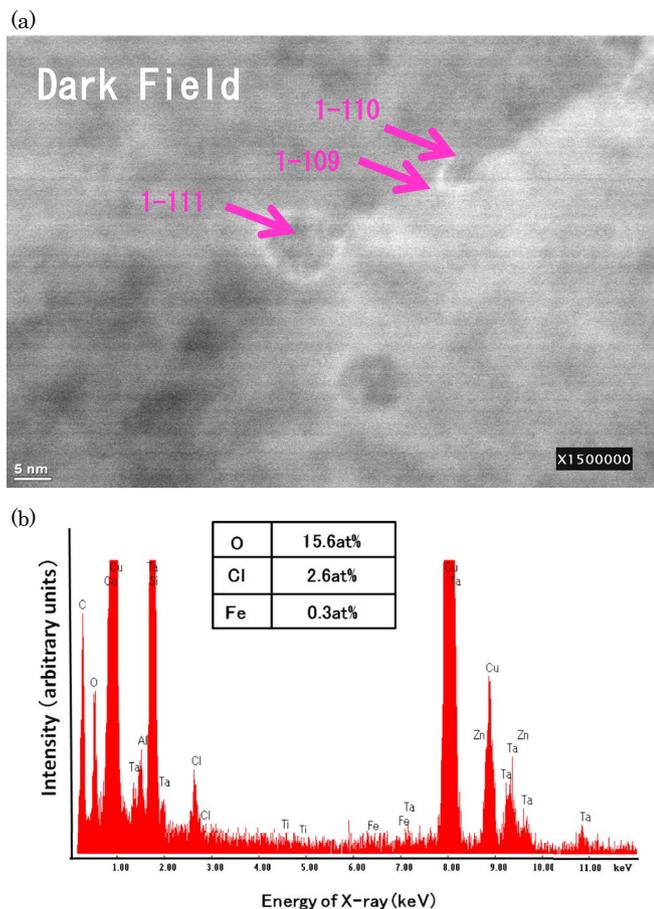


Figure 2. (a) Dark field image of precipitate at the triple junction of grain boundaries. (b) EDX analysis of the precipitate (at the point 1-111 in (a)).

ab initio calculation. We took symmetry into account and examined three kinds of segregation sites for impurity atoms (Fe, Ti, Cl and O), one interstitial site and two substitutional sites, using the VASP package including structural optimization.⁷⁻¹¹

We calculated the stable structure with the segregated compounds at the Cu grain boundary as shown in Figure 3. The structure was optimized by the VASP with the convergence condition of the 0.005 eV tolerance limit.

In order to compare the segregation tendency between isolated impurity atoms and compounds at the Cu grain boundary, we defined segregation energy as the energy difference of the two stable arrangements, i.e., in the intergranular region and at the grain boundary, as

$$E_{\text{segregation}} = E_{\text{interface}} - E_{\text{intergranular}} \quad [1]$$

where $E_{\text{interface}}$ is the total energy of the three systems with segregated impurity atom or the total energy of the system with a segregated compound at the Cu grain boundary, and $E_{\text{intergranular}}$ is the total energy of each system with segregated impurity atoms in the intergranular region of the Cu crystal, such as

$$E_{\text{intergranular}} = E_{\text{Cu}} \times N_{\text{Cu}} + \Delta E_{\text{Impurity}} \times N_{\text{Impurity}} \quad [2]$$

where E_{Cu} is the cohesive energy per atom of the bulk Cu, N_{Cu} is the number of Cu atoms in the grain boundary model, $\Delta E_{\text{Impurity}}$ is the energy difference between a Cu atom in the bulk and in the crystal in which a Cu atom is replaced by an impurity atom, and N_{Impurity} is the number of the impurity atoms.

The smaller the segregation energy value, the more frequently segregation occurs at the grain boundary.

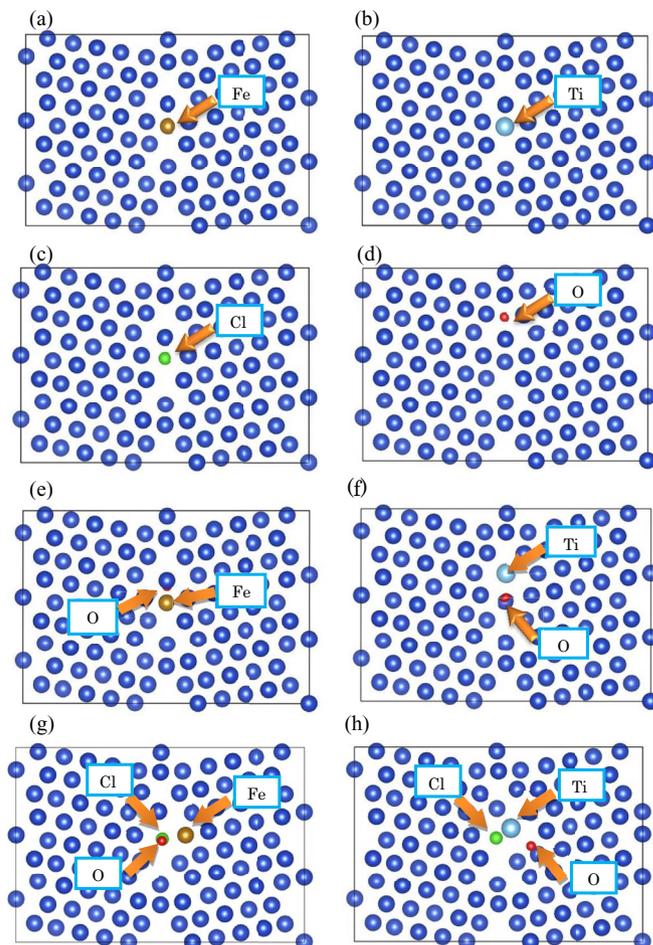


Figure 3. Optimized structures of Cu(111) Σ13b boundaries with isolated impurities (a) Fe, (b) Ti, (c) Cl, and (d) O; and compounds (e) FeO, (f) TiO, (g) Fe(ClO) and (h) Ti(ClO).

Results and Discussion

STEM results.— Cross-sectional microstructures of Cu wire as observed by C_s -corrected STEM are shown in Figure 1a. It is seen that Cu interconnect consists of various grain sizes from about 40 to 160 nm. Next, we analyzed the atomic concentration at 33 points on a grain boundary and 1 point within a grain. Figure 1a also shows a part of the analyzed grain boundary points (1-8 to 1-17, and 1-19 to 1-22) and the point within a grain (1-18). Figure 1b shows the atomic concentration of the detected impurities at the analyzed points. It should be noted that the gray horizontal lines indicate the concentration of the atoms in the grain, i.e. at the point 1-18. We clearly find that Cl, Fe and Ti are concentrated at the grain boundaries, O is enriched both in the grain and at the grain boundary, while Zn and Ta are not enriched for either of them. The estimated atomic concentrations are up to 30 at % O, 3.5 at % Cl, 0.7 at % Fe, 0.7 at % Ti, 0.7 at % Zn, 2.5 at % Ta.

Next we investigated how these impurities can exist both in the grain and at the grain boundaries by C_s -corrected STEM. Figure 2a shows a dark field image at magnification $\times 1,500,000$. The dark field image is called the Z-contrast image (Z denotes atomic number). Precipitates of 3–10 nm diameter are observed at the grain boundaries (marked as 1-109 and 1-110) and the triple junction of grain boundaries (marked as 1-111) discontinuously. Figure 2b shows EDX analysis of the precipitate at 1-111. Fe, Cl, and O impurities are found. Two reasons why the quantity of impurities is quite small are as follows.

Table I. Calculated segregation energies of isolated impurities and compounds consisting of Fe, Ti, Cl and O at the Cu grain boundary.

Species	Segregation energy (eV)
Fe	-5.54
Ti	-7.42
Cl	6.42
O	-6.62
FeO	-17.10
TiO	-19.74
ClO	-4.91
FeCl	-3.13
TiCl	-4.63
Fe(ClO)	-15.80
Ti(ClO)	-16.24

1. The EDX analytical volume is a cylindrical shape with a 4 nm diameter and 70 nm height, which is much larger than the precipitate sizes. These precipitates are considerably dispersed along the depth direction of the grain boundaries as estimated from the plain view (Figure 2a). This leads to lower impurity concentrations than those of the case of uniform precipitation. We think that various compounds exist with many Cu atoms at the boundary regions. We did.
2. Impurity concentration of Cu films has been found in glow discharge mass spectrometry (GDMS) measurements to be at the ppm level;¹⁶ this is reasonable because plating was done using high-purity 6N electrolyte. Therefore segregation of the impurity does not occur so frequently. We confirm by the calculation, how-

ever, that the isolated clusters show the strong boundary-pinning effect.

The concentrations of impurities segregated at the grain boundaries cannot be measured by GDMS because this analysis technique is applied to the whole specimen. In the present study, we have made the first successful measurement of the concentrations of segregated impurities in a wire by utilizing C_s -corrected STEM.

Calculation results.— The optimized structures can be seen in Figure 3 for the isolated impurities and the compounds. The calculated segregation energies of each isolated impurity atom and each segregated compound at the Cu grain boundary are shown in Table I. We can see that Fe, Ti and O prefer to be at the Cu grain boundary rather than within the grain, while Cl prefers to be in the Cu grain rather than at the grain boundary. However, the ClO group, which can be produced from the plating solution, tends to be at the grain boundary. The segregation energy of the system with the compound FeO, TiO, Fe(ClO) or Ti(ClO) at the Cu grain boundary shows a bigger preference for segregation than the isolated impurities at the grain boundary.

Proposed pinning mechanism.— Combining the ab initio calculation and measurement results, we proposed the pinning mechanism which can explain the phenomenon that the grain growth of Cu grains is reduced in very narrow Cu wires in the case that a metal atom is Fe as follows (see Figure 4).

- (a) Cl atoms are mainly located in Cu grains, while Fe and O atoms are at the grain boundary. Annealing causes movement of the grain boundaries. A Fe atom pins the movement of the Cu grain

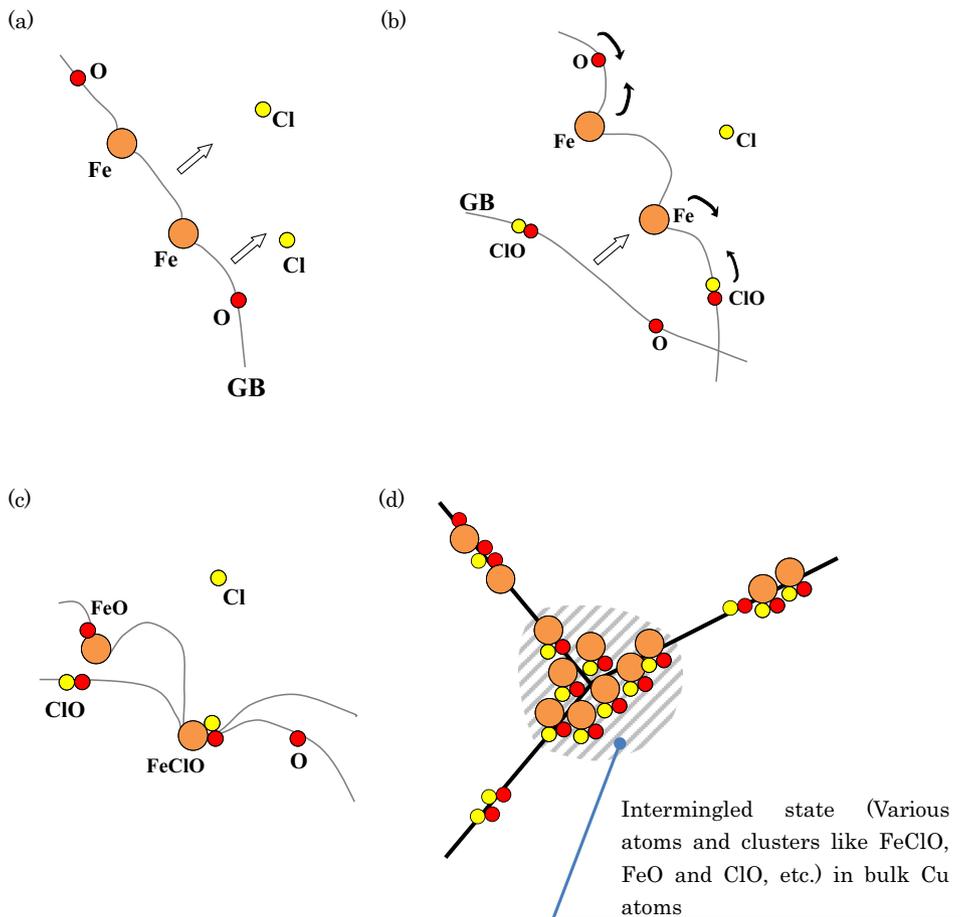


Figure 4. Proposed mechanism of grain boundary (GB) pinning.

- boundary because a high energy loss occurs when Fe atoms are in a Cu grain. For the boundary movement with impurities such as Fe atoms, an exchange between a Cu atom in the grain and the impurity atom at the grain boundary is required.
- (b) The Cl atoms combine with O atoms to form ClO groups at the grain boundary. The free O atoms and ClO groups diffuse with high mobility along grain boundaries and finally meet Fe atoms at the pinned grain boundary.
 - (c) The O atoms and ClO groups combine with Fe atoms to form FeO and Fe(ClO) at the pinned grain boundary. FeO and Fe(ClO) compounds pin the grain boundary more strongly than the isolated Fe atoms.
 - (d) Grain boundaries accumulate around the Fe(ClO) compounds. Then the Fe(ClO) compounds move along the accumulated grain boundaries and aggregate to form Fe(ClO) clusters. Finally, Fe(ClO) clusters remain at the triple junction of the grain boundaries, or at an individual grain boundary. FeO and ClO clusters remain also at grain boundaries.

Our findings show that metallic atoms like Fe and Ti play a bigger role in controlling grain growth than Cl only. The mechanism proposed here provides the measure that should be adopted to achieve uniform grain growth.

Summary

We clarified that the grain growth of Cu in very narrow Cu wires was reduced by the pinning effect of Fe(ClO) and Ti(ClO) compounds at the grain boundary based on the results from the nano-order-analysis of C_s -corrected STEM observations and the ab initio calculation. We made nano-order observations of a very narrow Cu wire using C_s -corrected STEM and detected Fe, Ti, Cl and O atoms at the grain boundaries including triple junctions. Using the ab initio calculation

results, we estimated the segregation energy for atom impurities and compounds at the Cu grain boundary and confirmed the origin of the pinning effect in Fe, Ti elements and their compounds. Combining the ab initio calculation and measurement results, we proposed the pinning mechanism.

Acknowledgments

This research is financially supported by the Japan Science and Technology Agency (JST) and by Grants-in-Aid for Scientific Research under Contract Nos. 17206071 and 20226014. Daiki Eguchi is also gratefully acknowledged for making the numerical calculation.

References

1. K. T. Aust and J. W. Rutter, *AIME Trans.*, **215**, 119 (1959).
2. P. Lejcek, *Grain boundary segregation in metals*, (Springer, Heidelberg, 2010).
3. M. Matsuda, S. Yoshiwara, and M. Tsuchiya, *Hyomen Gijyutsu (Bull. Surface Finishing Soc. Jpn.)*, **59**, 696 (2008) (in Japanese).
4. J. P. Barnes, V. Carreau, and S. Maitrejean, *Applied Surface Science* **255**, 1564 (2008).
5. J. Onuki, S. Tashiro, K. P. Khoo, N. Ishikawa, Y. Chonan, T. Kimura, and H. Akahoshi, *J. Electrochem. Soc.* **157**, H857 (2010).
6. T. Nagano, K. Tamahashi, Y. Sasajima, and J. Onuki, *ECS Electrochem. Lett.* **2**, H23 (2013).
7. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
8. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **48**, 13115 (1993).
9. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **49**, 14251 (1994).
10. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
11. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
12. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994).
13. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
14. V. A. Vasko, I. Tabakovic, S. C. Riemer, and M. T. Kief, *Microelectron. Eng.*, **75**, 71 (2004).
15. J. Chen, Y. N. Xu, P. Rulis, L. Ouyang, and W. Y. Ching, *Acta Mat.*, **53**, 403 (2005).
16. J. Onuki, Y. Sasajima, K. Tamahashi, Y. Ke, S. Terada, K. Hidaka, and S. Itoh, *J. Electrochem. Soc.* **160**, D3266 (2013).

高性能熱電変換材料の開発

Development of thermoelectric materials with high performance

池田輝之

茨城大学工学部附属グリーンデバイス教育研究センター

Teruyuki Ikeda

Green Device Education and Research Center, Ibaraki University

1. はじめに

熱の有効利用は今日のエネルギー問題の重要な鍵の一つである。熱電材料は廃熱から電気エネルギーを生産できる優れた機能をもち、今後益々重要性を増す。エネルギー問題の解決の一助となるように熱電材料を発電デバイスとして広く普及させるためには、有害元素を含まず安価な熱電材料の開発と性能の向上という二つの課題を克服する必要がある。

本研究では、さまざまな材料プロセスを応用し、熱電材料の構造、形態を制御し、熱電変換効率を向上させた実用熱電材料を開発する。

本年度は、いずれも環境低負荷性を有し優れた熱電特性の優れた材料（シリコン、マグネシウムシリサイド (Mg_2Si)）にナノ構造を導入することによる熱伝導率の低下ならびにドーパント固溶限の増大、及び多孔質化することによる有効熱伝達係数の増大を目指した実験を行った。いずれも熱電変換効率を著しく向上させることを目的としている。

2. 過剰ドーパシリコンの高エネルギーボールミルによるナノ構造化

シリコンはクラーク数が2番目に多い地球上に豊富に存在する元素であり、環境にも低負荷である。シリコン単体は、真性半導体であり少量のドーパント添加により伝導性が付与され、優れた熱電特性も持ち合わせているため、最近、熱電材料としての応用に期待が高まっている。しかし、熱電材料として実用化のためには、熱伝導率が高いこと、キャリア濃度の可変領域が低いことなどを克服しなければならない。本研究は、シリコンを熱電材料として使用できるようにするため、熱伝導率の低下及びドーパント固溶度の増大をともに達成することを目的に、ドーパント元素のナノ粒子を Si 中に分散させるための研究を行った。熱伝導率の低下、ドーパント固溶度の増大はともに熱電性能指数 zT の向上に寄与する。

ドーパント元素として、Sb, B を選定した。ナノ粒子を得るためには、まず、ドーパント元素を Si 中に強制固溶させるとよい。そのため、メカニカルアロイングによりド

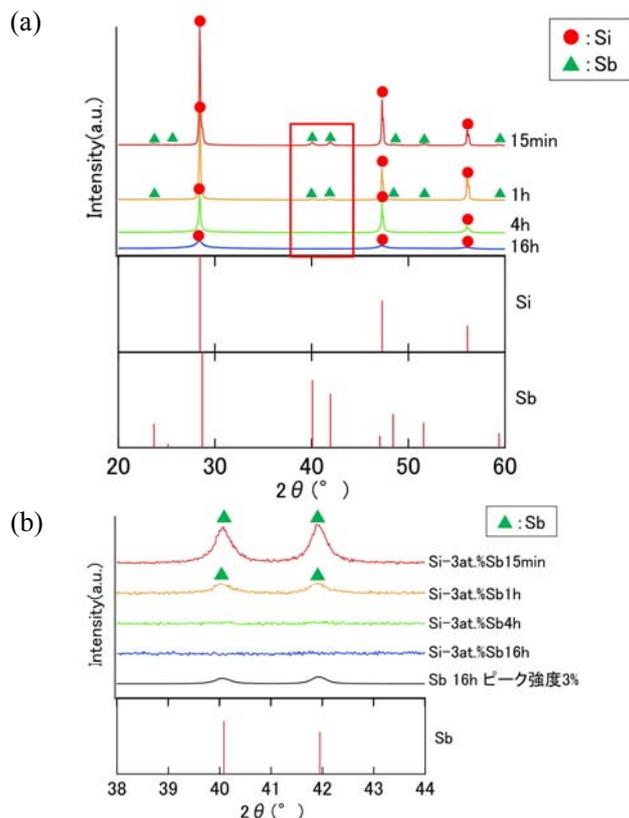


図 1 Si-3at.%Sb のボールミル後の XRD プロファイル。(b) は プロファイル中の 38–44°までを拡大して表示している。

ーパントを Si 中に強制固溶させる実験を行った。

図 1 にボールミル法によるメカニカルアロイング後の粉末 X 線回折図形を示す。ボールミル 15 min では、Sb のピークが確認できるが、16 h ボールミルを行った後には、Sb のピークが確認できない。このことは、16 h のボールミルにより Sb が Si に固溶したことを示唆している。室温での Sb の平衡固溶度は 1% 以下であるため、上記の状態は、Si 中に Sb が非平衡に強制固溶した状態である可能性がある。

ボールミルで得られた粉末を放電プラズマ焼結法 (SPS) により 1000°C にて固化し、試料によってはさらに 1000°C にて焼鈍を施し、その後室温にてホール測定を行った。図 2 に SPS 時間、焼鈍時間とキャリア濃度の関係を示す。キャリア濃度は、焼結時間が 10 min ま

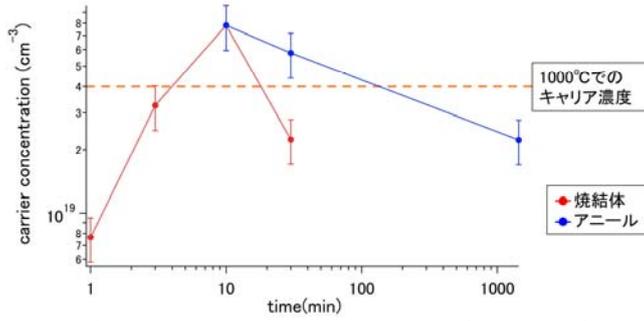


図 2 ボールミル及び放電プラズマ焼結により作製した Si-3at.%Sb ペレットのキャリア濃度と焼結時間 (あるいは焼結時間と焼鈍時間の和) の関係。

では、焼結時間が長いほど高い傾向を示し、その後低下に転じる。焼結時間 10 min におけるキャリア濃度は約 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、これは焼結温度である 1000°C における Sb の平衡固溶度 (約 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の約 2 倍である。このように、Sb の平衡状態における固溶度で期待されるキャリア濃度よりも高い濃度のキャリアを発生させることができた。この原因として、一つには高エネルギーボールミル法による固溶度拡張の効果が、もう一つの可能性として、放電プラズマ焼結により微細な Sb が固相析出することに起因し、ギブストムソン効果による平衡固溶度の増大効果 (図 3) が考えられる。今後、詳細な検討が必要である。

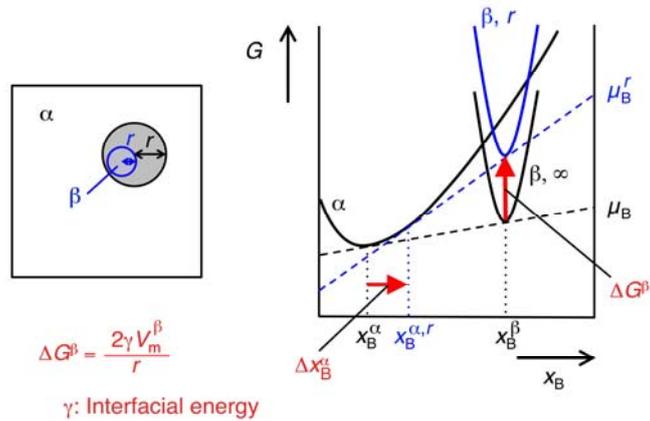


図 3 ギブストムソン効果による固溶度増大の概念。

Si-3at.%B についても同様の実験を行い、キャリア密度については、表 1 の結果を得た。ボールミルにより、 10^{19} cm^{-3} のオーダーのドーピングが起こっていることが確認される。3at.% はシリコン中では、 $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。この値に比べ測定されたキャリア濃度は小さい。キャリア濃度は、B がどの程度実際に固溶しているのか、長時間ボールミルしたことによるアモルファスの生成効果、固溶している場合の B の存在状態等と深く関わりがあると考えられるため、今後、これらの点に関し、詳細を調べる必要がある。

ボールミル時間	16 h	120 h
相対密度	0.79	0.82
キャリア密度 (cm^{-3})	5.6×10^{19}	5.9×10^{19}

3. Mg₂Si の合成とナノ構造化

Mg₂Si は、環境低負荷であり、地球上に豊富に存在する元素により構成され、かつ、優れた熱電特性を有することから、実用化の期待の大きい熱電材料である。我々は、この Mg₂Si の熱電特性をさらに向上させるべく、ナノ構造化に取り組んでいる。昨年度までに、Mg₂Si に Si を添加し、高エネルギーボールミリングを施すことにより、Mg₂Si 中に Si を強制固溶させることが可能であることを見出した。このプロセスにおいて、難点は、Mg₂Si は酸素との反応性が高いため、ボールミリングの微粉化過程で、著しく酸化が進んでしまうことであるが、この点も、昨年度までに、ボールミル装置を装置ごとアルゴンガスで満たされるグローブボックスに入れ、グローブボックス内で運転することにより克服できることを明らかにしている。本年度は、Bi を過剰ドーピングしてナノ構造化することにより熱伝導率をさらに低下させることを試みた。

Bi を添加してボールミルを 64 h 行い、SPS 焼結した試料の熱伝導率の測定結果を図 4 に示す。組成が 1at.%から 2at.%に上昇すると熱伝導率の低下が見られた。また、その低下が文献データ¹における低下の度合いよりも大きい。文献値は試料作製における粉砕時間が短いのにに対し、本研究では長時間の高エネルギーボールミルを行っているため、本研究では文献の研究に比べ、微細な組織が得られている。このことから、本研究で熱伝導率のより大きい低下が見られるのは微細な構造によりフォノンを散乱する異相界面の密度が高いためであると解釈することができる。

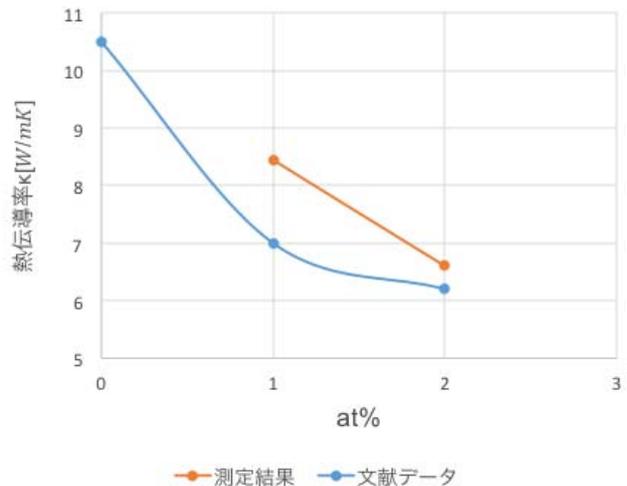


図 4 Bi を添加してボールミルを 64 h 行い、SPS 焼結した試料の熱伝導率 (本研究はオレンジ色の点)。青線は文献値¹。

4. 多孔質熱電材料の開発

熱電変換デバイスの効率は熱電材料の無次元性能指数 zT ($\equiv S^2\sigma T/\kappa$) の関数であり、高い効率を得るには高い zT をもつ材料が必要である。 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は温度である。高い zT を得るには、大きなゼーベック係数 S 、高い電気伝導率 σ 、低い熱伝導率 κ を有する材料が必要である。電気伝導率が低いとデバイス内で大きなジュール熱を発生し、素子自身のエネルギー消費が大きいためエネルギー変換効率を低下させてしまう。同じ理由で温度勾配方向には素子の長さはできるだけ小さい（電気抵抗が小さい）方が有利である。この条件下で大きなゼーベック効果（大きな熱起電力 $V = S\Delta T$ ）を得るためには低温側と高温側の大きな温度差を確保する条件が必要である。温度勾配は、通常、素子材料の熱伝導率に依存し、熱伝導率 κ が低いほど大きい。そのため、 zT は κ に反比例する。そこで、これまで zT を高めるために、 κ を低下させる研究が盛んに行われてきた。最近では、ナノ構造化により格子熱伝導率を低下させる研究が非常に活発である。

本研究は、熱電材料を多孔質化させることにより、熱伝導率を低下させる代わりに熱媒体との熱伝達を向上させ、熱電変換の効率を上昇させることを目的とする。

本年度は、水素中で溶解することにより液体シリコンに水素を溶解させた上で、凝固させることにより、シリコンを多孔質化する実験を行った。

図5に水素0.3MPaの雰囲気中で溶解凝固を行ったSi-1at.%Bの組織を示す。孔が凝固方向に伸びているのが分かる。この条件で、孔の直径は100-400 μm 、気孔率は20-25%であった。

本方法で作製する多孔質シリコンは、多孔質化の際に水素を使用するため、熱電材料としての性質に水素がどのように影響するのかを把握しておく必要がある。また、熱電材料としてこの多孔質化シリコンを使用するためには、キャリア濃度を最適値に調整しなければならない。キャリア濃度はドーピングにより行われるが、ドーピングのための元素添加が多孔質化—すなわち、孔径

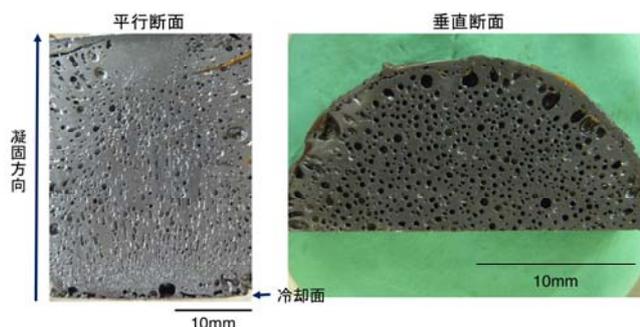


図5 0.3MPa 水素の雰囲気中で溶解凝固することにより作製した多孔質 Si-1at.%B の凝固方向に平行及び垂直な断面。

や孔の気孔率に、どのように影響するのかも調べておく必要がある。

表2にBを1at.%添加して作製した多孔質シリコン（水素雰囲気下で作製）と無垢のシリコン（アルゴン雰囲気下でさくせい）のキャリア濃度の測定値を示す。Bのキャリア生成に対する活性化率が100%であれば1at.%の濃度では $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度が生成する。まず、Bをドーピングしていない試料に比べ、Bドーピング試料はキャリア濃度が二桁上昇している。このことから、Bドーピングがキャリア生成に機能していることが確認される。キャリア生成の活性化は100%よりは低い。次に、Bドーピングなしの試料で、多孔質試料と無垢試料のキャリア濃度を比較するとキャリア濃度はどちらも 10^{18} cm^{-3} のオーダーであり大きな違いはない。このことから、水素を用いて多孔質化の際に考えられる固溶水素のキャリア濃度への影響は少ないことがわかる。

図6に、Bを1at.%添加して作製した多孔質シリコン中の気孔率、孔の平均直径を冷却面からの距離の関数として、B添加無しの条件で作製した試料の結果とともに示す。B添加の有無で多少の違いが見られるものの、違いは気孔率にして高々0.05mm程度、気孔率にして5%程度であった。このように、Bの有無が気孔の生成に与える影響は限られている。

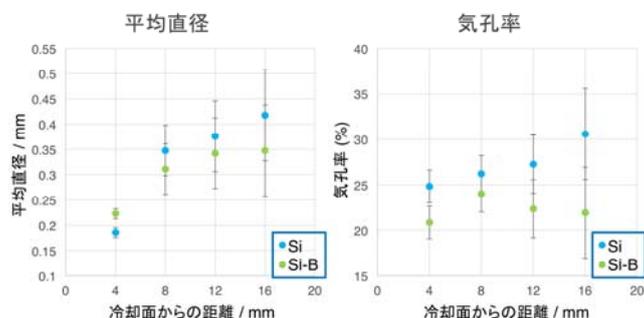


図6 水素0.3MPaの雰囲気中で作製したSi及びSi-1at.%Bの平均直径、気孔率の冷却面からの距離との関係。

5. 結論

熱伝導率の低下とドーパント固溶度の増加を目的とする熱電材料のナノ構造化は、Si及び Mg_2Si でボールミル法により可能であることが確認された。今後は、ナノ構造化後の試料中の詳細な構造と特性を調べていく必要がある。また、熱媒質と熱電材料間の熱伝達の向上を目的に熱電材料の多孔質化を試み、Siの多孔質化が可能であることが分かった。

参考文献

1. Soon-Mok Choi, Thermoelectric properties of the Bi-doped Mg_2Si system, Current Applied Physics, 11(3) (2011), s388-s391

低消費電力磁気メモリの開発

Fundamental study of non-volatile magnetic memory with low power consumption

小峰啓史

グリーンデバイス教育研究センター

Takashi Komine

Green device education and research center

1.概要

本研究では、電流誘起磁壁移動の原理を用いた低消費電力磁気メモリの実現に向け、メモリ構造及び構成材料を検討している。本磁気メモリは、不揮発性に加えて、低消費電力、高速動作が実現可能な次世代メモリとして期待されている。本稿では、反強磁性結合した積層型磁性ナノワイヤにおける電流誘起磁壁移動を報告する。結果として、反強磁性結合した積層構造における静磁結合が、近年議論が活発化しているスピン軌道トルクと同等の効果をもたらすことが明らかとなり、単層構造ナノワイヤよりもさらなる高速動作が実現出来ることが示唆された。

2.はじめに

情報量の爆発的な増大から、情報機器の省電力化、高速化は急務の課題である。スーパーハイビジョンのような映像情報を中心とする情報記憶装置の高速化が期待されている。本研究では、高速動作が期待されるシーケンシャルアクセスメモリとして、磁壁移動型メモリの研究開発を行う。提案するメモリ構造を図1に示す。メモリ動作に必要なデータ転送層及びそのデータの熱安定性を確保する安定化層からなる構造を提案しており、本年度は、データ転送層に、反強磁性結合した積層構造ナノワイヤを用いた場合の磁壁移動を調べ、その高速化の可能性について検討した¹⁾。

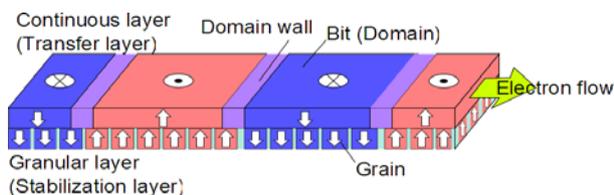


図1 高密度化を可能にする二層構造セル

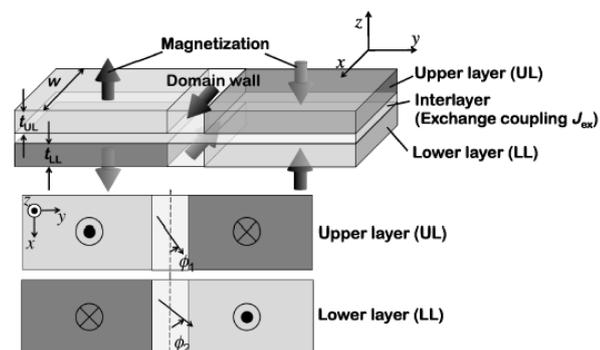


図2 反強磁性結合した積層型ナノワイヤの計算モデル

3.反強磁性結合した積層型ナノワイヤにおける磁壁の運動方程式

反強磁性結合した積層型ナノワイヤの計算モデルを図2に示す。上下層の磁化は反平行に結合し、磁壁も両磁性層で結合しながら運動する。電流誘起磁壁移動によって両磁性層の磁壁は相互作用をしながら、ナノワイヤ中を伝搬する。このとき、磁壁内磁化の相互作用エネルギーは磁壁内磁化の角度によって次式で表すことが出来る。

ここで、 $K_d^{(i)}$ は磁壁内磁化の回転のし易さを表す

$$\begin{aligned} \epsilon(\phi_1, \phi_2) = & K_d^{(1)} \cos 2\phi_1 + K_d^{(2)} \cos 2\phi_2 \\ & + K_s^{(1)} \sin \phi_1 + K_s^{(2)} \sin \phi_2 \\ & + (K_w + J_{ex}) \cos(\phi_2 - \phi_1), \end{aligned} \quad (1)$$

指標(Hard-axis anisotropy)、 $K_d^{(i)}$ は磁性層間の静磁結合の強さ、 $(K_w + J_{ex})$ は磁壁間の結合を表す。これらのエネルギーをマイクロマグネティックシミュレーションにより見積もった。

二つの磁壁の位置及び磁壁内磁化の角度をそれぞれ、 q_1, q_2, ϕ_1, ϕ_2 としたとき、磁壁の運動は次の連立微分方程式によって表現される²⁾。

$$\begin{aligned}
 (1 + \alpha^2)\dot{q}_1 &= (1 + \alpha\beta)u - \frac{\gamma}{2M_s} \frac{\partial \epsilon}{\partial \phi_1} \\
 (1 + \alpha^2)\dot{q}_2 &= (1 + \alpha\beta)u + \frac{\gamma}{2M_s} \frac{\partial \epsilon}{\partial \phi_2} \\
 (1 + \alpha^2)\dot{\phi}_1 &= (\beta - \alpha) \frac{u}{\Delta} + \frac{\gamma\alpha}{2M_s} \frac{\partial \epsilon}{\partial \phi_1} \\
 (1 + \alpha^2)\dot{\phi}_2 &= -(\beta - \alpha) \frac{u}{\Delta} - \frac{\gamma\alpha}{2M_s} \frac{\partial \epsilon}{\partial \phi_2}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

マイクロマグネティックシミュレーションにより見積もったエネルギーの角度依存性を用いて、磁壁の運動を数値的に解析した。

4. 磁壁間相互作用が動作速度に及ぼす影響

マイクロマグネティックシミュレーションにより見積もったエネルギーの角度依存性を図3に示す。この結果、エネルギーの角度依存性に関するモデルが妥当であることを確認した。反強磁性結合した磁壁は図中の赤線の軌跡を運動するものと期待される。

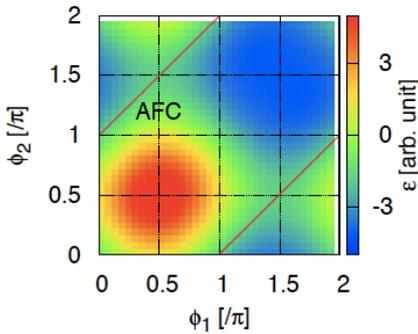


図3 反強磁性結合した積層型ナノワイヤの静磁エネルギーの角度依存性

積層構造における交換結合パラメータ H_{ex} を変えて磁壁移動速度を解析した結果を図4に示す。図4より、静磁相互作用がない場合、交換結合が強くなると、磁壁移動速度が減少する電流(速度) u が大きくなること分かる。つまり、大きな電流を流してもロスすることなく、磁壁が速く運動することを示唆している。

最近、IBMのグループは実験的に数百 m/s の磁壁電流駆動に成功しており³⁾、本研究で提案した二層膜で構成されている。彼らは磁壁移動速度改善をスピン軌道トルクの寄与であると説明しているが、本研究で示した結果は、スピン軌道トルクの導入なしに、磁壁移動速度を改善できることを示している。

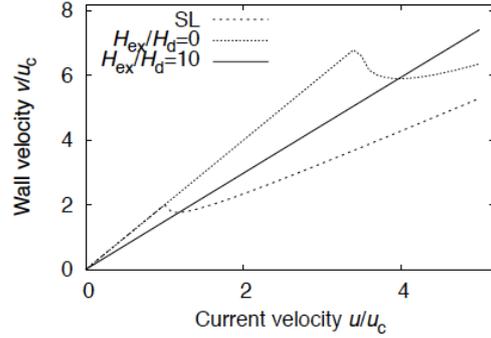


図4 交換結合の強さが磁壁移動速度に及ぼす影響

5. 結論

本研究では、磁壁移動型磁気メモリの高速度実現のため、反強磁性結合した積層構造ナノワイヤの磁壁間相互作用が高速動作に及ぼす影響を数値解析した。その結果、交換結合及び静磁結合の制御によって、従来の単層構造よりも大幅に磁壁速度を改善できる可能性を示唆した。最近、我々は、別の観点からディラック電子系の表面において、大きなスピン軌道トルクが生じることを見出しており⁴⁾。今後、スピン軌道トルクの積極的な導入により、さらなるメモリ動作速度の向上が期待できる。

【参考文献】

- 1) T. Komine and T. Aono: Micromagnetic analysis of current-induced domain wall motion in a bilayer nanowire with synthetic antiferromagnetic coupling, J. Appl. Phys. (2016) [in press]
- 2) A. Thiaville, Y. Nakatani, J. Miltat, and Y. Suzuki: Micromagnetic understanding of current-driven domain wall motion in patterned nanowires, Europhys. Lett., Vol. 69, p. 990 (2005).
- 3) S.-H. Yang, K. -S. Ryu and S. Parkin: Domain-wall velocities of up to 750 m s⁻¹ driven by exchange-coupling torque in synthetic antiferromagnets, Nature Nanotech. Vol. 10, pp. 221-226 (2015).
- 4) K. Saito, H. Sawahata, T. Komine, and T. Aono: Tight-binding theory of surface spin states on bismuth thin films, Phys. Rev. B Vol. 93, 041301(R)/pp.1-6 (2016).

熱電材料のハイスループット熱物性計測

A high-throughput analysis of thermophysical properties suitable for thermoelectric materials

太田弘道、西剛史

茨城大学工学部マテリアル工学科

Hiromichi Ohta, Tsuyoshi Nishi

Material Science and Engineering Ibaraki University

1. 概要

熱電材料の材料開発に必要な伝熱測定の手法の開発を行った。産業技術総合研究所、ベテル株式会社、茨城大学の共同研究により開発・製造された走査的に微少部の熱物性測定を行う熱物性顕微鏡を用いて組成分布を持つ手法の研究を行った。

2. はじめに

世界で生産されるエネルギーの約 6 割が廃熱として捨てられており熱の有効利用は今日のエネルギー問題の重要課題の 1 つである。熱電材料は熱を容易に電気エネルギーに変換できるため、熱電材料の研究開発は今後ますます重要性が高まると思われる。

熱電材料の性能は無次元性能指数 ZT ($Z = (S^2 \sigma) / \lambda$, S :ゼーベック係数, σ :電気伝導率, λ :熱伝導率) という指標で表すことができる。つまり、電気伝導率が大きく熱伝導率の小さな材料が優れた特性を持つ。最近、元素を多数の組み合わせで合成し、構造、組成および特性等を迅速に評価するハイスループットな手法を用いて高い ZT を示す材料として注目されている LAST (lead, antimony, silver, tellurium) 熱電材料(1)の研究を行う手法が注目されている。

本手法を用いた LAST 材料は多くの構成元素を含み、組成勾配を持つ材料であるため、均一な試料を前提として開発された通常良く用いられているレーザーフラッシュ法による熱拡散率測定では熱物性値を測定することは困難である。そこで、局所的な熱物性測定が可能な熱物性顕微鏡を用いて組成分布をもつ LAST 材料の熱物性(熱浸透率)を正確に測定する手法を開発した。

3. 熱物性顕微鏡の測定原理

熱物性顕微鏡は試料表面の周期加熱とサーモフレクタンス法を組み合わせることでマイクロスケールでの熱物性値測定を行う (Fig. 1)。サーモフレクタンス法は金属の反射率が温度に依存して変化する性質を利用した測温法である。熱浸透率 b は試料の熱伝導率、熱拡散率、密度、比熱をそれぞれ λ 、 α 、 ρ 、 c とおくと Eq.(1) のように表される。

$$b = \sqrt{\rho c \alpha} = \rho c \sqrt{\alpha} \quad (1)$$

試料表面に金属薄膜をスパッタし、この金属薄膜を強度変調した加熱レーザーにより周期加熱することを考える。試料の熱浸透率が大きいほど、金属薄膜の周期的な温度変化と加熱レーザーの位相差が小さくなる。薄膜表面に一定強度の検出レーザーを照射し、その反射光強度から表面の温度変化を非接触で測定する。試料の局所的な熱物性は薄膜、基板の二層モデルに基づいて計算することができる。

試料表面に加熱レーザーを照射する。加熱レーザーは正弦波で変調され試料表面の熱流束 $F(t)$ は Eq.(2) で表される。

$$F(t) = a \sin \omega t \quad (2)$$

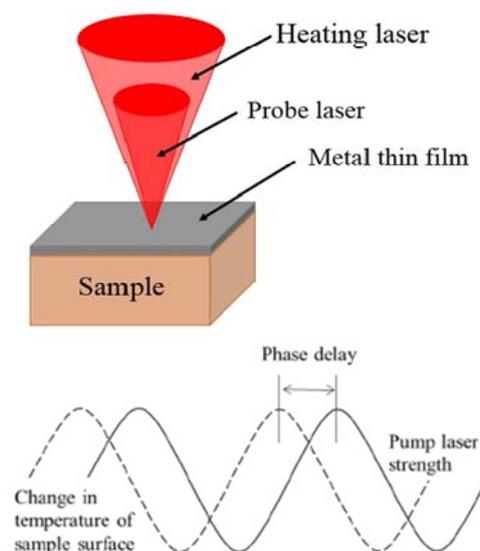


Fig. 1 Schematic diagram of thermal microscope

ここで ω は加熱レーザー変調の角周波数、 t は時間であ

る。サーモリフレクタンス法により周期加熱による試料表面の温度変化が計測される。表面の表面温度応答

$T(t)$ の交流成分はEq.(3)のように表される。

$$T = A \sin(\omega t - \delta) \quad (3)$$

この時の加熱光との位相差を測定し、Eq.(4)、Eq.(5)、Eq.(6)、Eq.(7)から試料の熱浸透率を求める。

$$\delta = \frac{3}{4}\pi + \arctan \left[\frac{\sin \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}} \left(\cos \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}} + \beta \right) \left(\cos \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}} + \beta^{-1} \right)}{\cos^2 \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}} (\beta - \beta^{-1}) \tanh \sqrt{\frac{\omega \tau_f}{2}}} \right] \quad (4)$$

$$\tau_f = d^2 / \alpha_f = d^2 \rho_f c_f / \lambda_f = d^2 \rho_f^2 c_f^2 / b_f^2 \quad (5)$$

$$\beta = b_s / b_f = \sqrt{\lambda_s \rho_s c_s} / \sqrt{\lambda_f \rho_f c_f} \quad (6)$$

$$b_s = \sqrt{\lambda_s \rho_s c_s} \quad (7)$$

ここで、 δ は位相差、 τ_f は特性時間、 d は膜厚、 α_f は薄膜の熱拡散率であり、添え字の f, s はそれぞれ検温用の金属薄膜、試料を示す。

4. 試料

LAST材料の代表的な組成である $\text{Pb}_{30}\text{Sb}_{10}\text{Ag}_{10}\text{Te}_{50}$ を測定試料として選択した。Pb, Sb, Ag, Te のグラニュールを内径6mmの石英アンブルに密封し、ブリッジマン法による一次元凝固により試料調製した。 0.4mmh^{-1} の移動速度でアンブルを引き上げることで、組成が PbTe リッチから AgSbTe₂ リッチへと徐々に変化している試料を得ることができる。

4. 測定

熱浸透率測定の前に、試料表面を耐水研磨紙と $9\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて研磨した後、Mo をスパッタした。測定面積が大きいので、均一な厚さの Mo 薄膜を成膜することは困難である。そのため、測定試料付近にカバーガラスを置いた状態で試料とカバーガラスを同時に成膜し、各場所での位相差を調べることで、不均一な膜厚に対する補正を行った。

試料の熱浸透率は薄膜の物性値、膜厚、位相差を用いて Eq.(4) から Eq.(7) で計算できる。周囲に熱浸透率

とにより、測定点の膜厚を推算できる。具体的な手順は以下の通りである。

① 熱浸透率が既知のパイレックスと熱浸透率が未知のカバーガラスに Mo 膜をスパッタした後、膜厚計でそれぞれの膜厚を測定する。

② 熱物性顕微鏡によるパイレックスの位相差測定により、Mo 薄膜の物性値を算出する。

③ 熱物性顕微鏡によるカバーガラスの位相差測定により、カバーガラスの熱浸透率を算出する。

④ 試料位置周辺にカバーガラスを置き、その状態で Mo 膜をスパッタする。スパッタされたカバーガラスについて位相差測定を行い、測定したカバーガラスの熱浸透率から膜厚を算出する。

5. 結論

この膜厚の補正法の有効性を確認するため、最初に均一なスライドガラスを模擬試料として測定を行った。Fig. 2 は試料の周りにカバーガラスを置きスパッタを行い、その値を用いて試料を含む約 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の領域の Mo 膜の厚さを補間により推算したものである。ターゲットに近い中央部で膜厚が大きくなっていることがわかる。

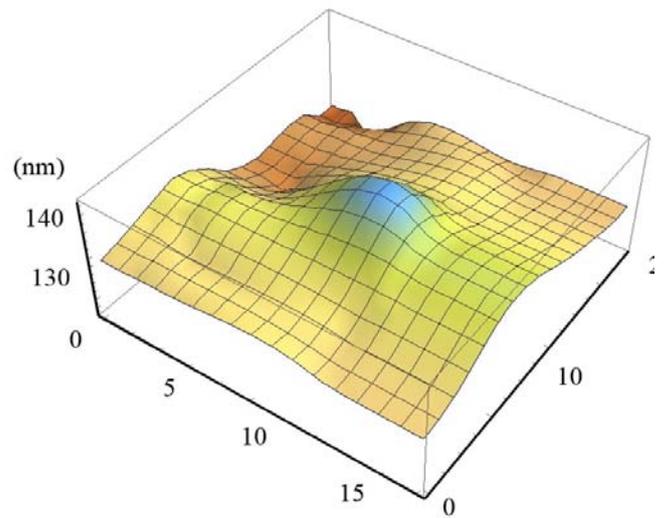


Fig. 2 The estimated thickness calculated from phase delay by using cover glass

既知の物を置いて膜厚を位相差から逆算し内挿するこ

スライドガラスはどの部分でも一定の熱浸透率を持っていると考えられる。したがってこれを模擬試料として測定を行った。場所による膜厚の変化を考慮せずに膜厚が一定として、測定した位相差から算出したスライドガラスの熱浸透率を Fig.3(a)に、測定した膜厚の変化を考慮して算出したスライドガラスの熱浸透率を Fig.3(b)に示す。Fig. 3 より、膜厚の不均一性の影響を考慮したことで、測定値が一定値に近づくことが分かる。

Pb₃₀Sb₁₀Ag₁₀Te₅₀ 試料の測定結果を Fig. 4 に示す。測定間隔は 1mm とした。測定データには多少のばらつきは見られるものの、AgSbTe₂ 相が増加すると熱浸透率が増加する傾向があることなどの有益な情報が得られる精度まで測定の精度を向上することができた。

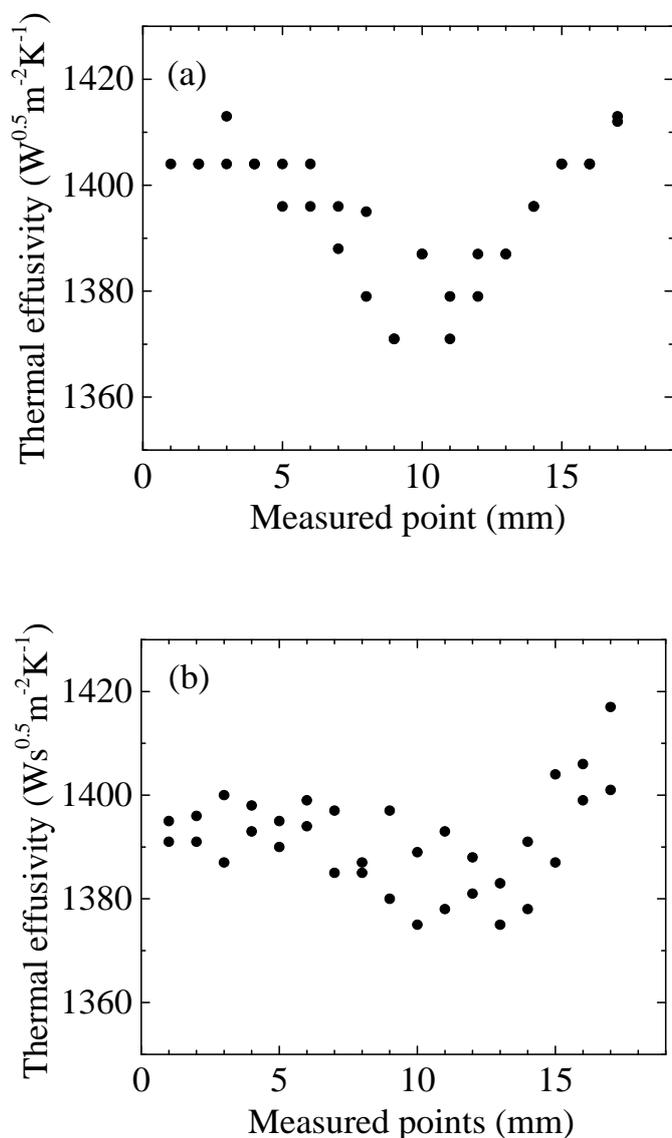


Fig. 3 Thermal effusivity of Mo film

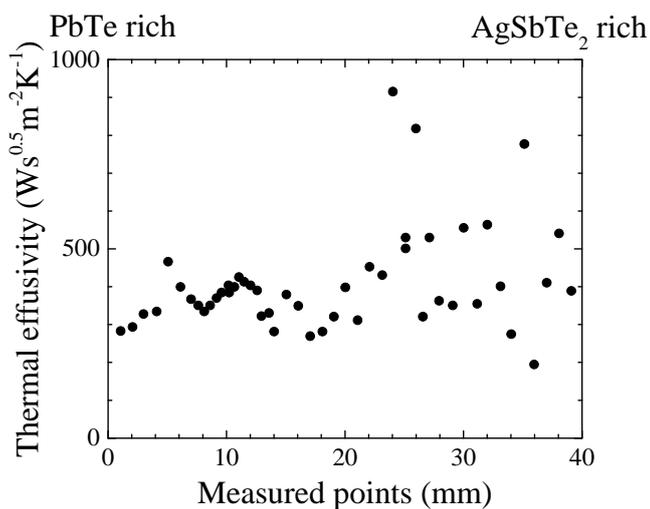


Fig. 4 Thermal effusivity of Pb₃₀Sb₁₀Ag₁₀Te₅₀ sample

6.おわりに

熱物性顕微鏡によりハイスループットな手法により熱電材料の熱浸透率測定する手法の方向を示すことができた。今後はさらに多くのデータを測定し、ノイズの原因など明らかにして、測定精度の向上を目指す。

【参考文献】

- 1) K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, and M.G. Kanatzidis, Cubic AgPb, SbTe, Bulk thermoelectric materials with high figure of merit, Science, 2004,303,818-821

超伝導デバイス開発研究

Investigation on superconducting devices

島影 尚

グリーンデバイス教育・研究センター

H. Shimakage

Green Device Education and Research Center, Ibaraki University

1. 概要

本研究は、高温超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)の結晶構造中に内在する固有ジョセフソン接合(IJJ)を利用したテラヘルツ電磁波発振器の作製に関するものである。 Bi2212 単結晶中の IJJ の特性を外に取り出すためのその作製プロセス構築とその最適化、そして IJJ の特性評価についての研究を行った。IJJ の特性評価は抵抗-温度特性と電流-電圧(I-V)特性を4端子法により計測して行った。作製した IJJ は、発振周波数が 0.5THz になるように設計されており、接合面積は $80 \times 250 \mu\text{m}^2$ である。抵抗-温度特性計測において、臨界温度特(T_c)は 85K であり、超伝導転移後に残留抵抗はほぼゼロ抵抗となった。超伝導転移直前には、 Bi2212 単結晶の c 軸特有の抵抗値の上昇を確認したことから、素子へのバイアス電流は作製した IJJ を適切に流れていることが確認できた。また、最適ドープされた最高品質の Bi2212 単結晶の T_c が 89K であることを考えると、IJJ 作製のプロセスによる Bi2212 単結晶の劣化はほとんど無いことが示唆された。I-V 特性計測を測定温度 14.5K で行ったところ、金属系超伝導体 SIS(超伝導層-絶縁層-超伝導層)ジョセフソン接合で得られるような典型的なヒステリシ特性が観測された。バイアス電流が $37.0 \sim 39.5\text{mA}$ の間で多数の電圧ジャンプを観測されたことから、IJJ が本質的に多数のジョセフソン接合の直列接合を成していることを示唆しており、理想的に IJJ が作製されていることが確認できた。その電圧ジャンプ間の幅は、最も狭い場所で 2mV であったことから、電圧ジャンプ数は約 80 個と見積もった。この数は接合直列に相当する。また、電圧ジャンプ時の電流値により、各 IJJ の臨界温度(I_c)のばらつきを評価したところ、 I_c の 79.5% が $37.0\text{mA} \pm 1\%$ にあり、 I_c の均一性が高いことがわかった。この結果は、各接合の断面積の均一性が高いことを示唆するものであり各接合から放射される 0.5THz の電磁波に対しては狭いスペクトル線幅が期待できる結果である。

2. はじめに

ジョセフソン効果デバイスを始めとする超伝導デバイ

スは、高感度な磁場検出器や電磁波検出器の検出部に使用されており、それぞれは、医療現場における脳磁場計測や、電波天文学における電磁波観測で活躍している。それらの応用で使われている超伝導材料は Nb 系超伝導材料(臨界温度: 9K)であり、すでに 20 年以上の実績を有している。また、超伝導体デバイスは高感度性だけでなく、低消費電力の特徴を持ち、グリーンデバイスの一つとしての側面も持っている。しかし、Nb 系超伝導材料を用いたジョセフソン接合では、動作温度が液体ヘリウム温度 (4.2K) と低く、汎用的使用ができない。そこで、我々の研究グループでは、動作温度が液体窒素温度 (77K) 以上の高温超伝導体を用いたデバイスの開発研究を行っている。研究内容としては、1)BSCCO 高温超伝導薄膜の研究、2)BSCCO 高温超伝導体ジョセフソン素子の作製研究、3)YBCO 高温超伝導体ジョセフソン素子の作製研究、4)BSCCO ジョセフソン素子からのテラヘルツ放射に関する研究、5) YBCO ジョセフ接合からのカオス発生に関する研究、6)YBCO 薄膜を用いたパラメトリック増幅器の研究、などを行っている。本年度の研究報告では、BSCCO 高温超伝導体ジョセフソン素子の作製研究を取り上げ、その進捗状況について報告する。

3. BSCCO 高温超伝導体ジョセフソン素子作製研究

3.1 背景

テラヘルツ帯($0.5 \text{ THz} \sim 10 \text{ THz}$)の電磁波は、今までに多くの研究が行われ、発展してきた電波領域と光領域の狭間にある。そのため、現状では簡便な発振器や検出器などはまだ研究途中であり、テラヘルツギャップ(未開拓電磁波)と呼ばれている。テラヘルツ電磁波を用いることによる応用先には、分光学、非破壊イメージング、セキュリティ応用など多岐に渡っており、簡便で安定したテラヘルツ電磁波の発振器や検出器の作製が求められている。

超伝導体を用いたジョセフソン接合に直流電圧をバイアスした時、ジョセフソン接合を流れる電流は振動する(交流ジョセフソン効果)。このジョセフソン発振の上限周波数は材料固有のものであり、高温超伝導体である

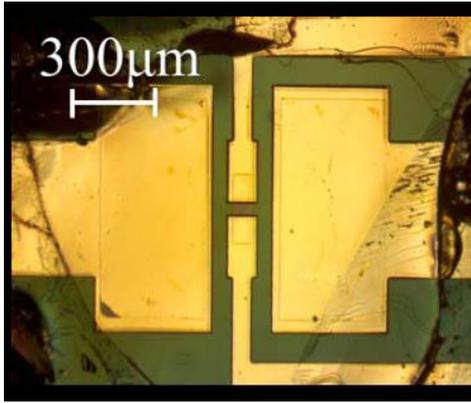


Fig.1 IJJ 素子の顕微鏡写真

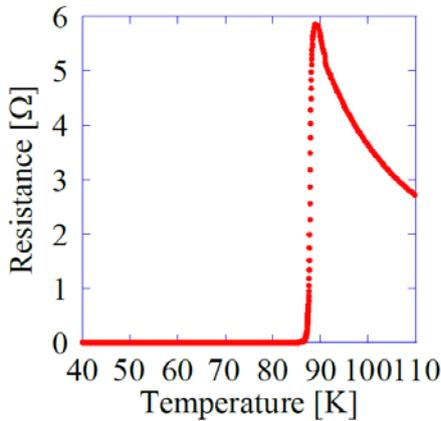


Fig.2 IJJ 素子の抵抗-温度特性

Bi2212 を用いれば、テラヘルツ帯域での振動が可能である。本研究で使用する高温超伝導体は Bi2212 であるが、そのデバイス化研究は、様々な機関で行われてきている。2007 年には、Bi2212 単結晶を使用して、メサ型に加工した IJJ(長さ:300 μm 、幅:40 ~ 100 μm 、高さ:1 μm)から放射パワー0.5 μW の電磁波放射が確認された[1]。この実験結果から、交流ジョセフソン効果により振動する電流を IJJ 内で空洞共振させることで放射パワーの大きい電磁波放射が可能であることが示唆された。2013 年には発振周波数:0.51THz、放射パワー:0.61mW の報告がなされた[2]。

本研究の最終目標は集積型テラヘルツヘテロダイナ受信器の実現である。そのためにはテラヘルツ電磁波を放射できる局部発振器が必要であり、局部発振器として Bi2212 単結晶の持つ IJJ の使用を提案している。本報告、IJJ の作製プロセスとその特性を報告する。

3.2 IJJ の作製

この節では、IJJ の作製について述べる。IJJ 素子は数ミリの大きさのバルク Bi2212 単結晶により作製される。Bi2212 単結晶はガラス基板上にエポキシ系樹脂で接着される。単結晶は表面の綺麗な面を露出させるために、スコッチテープを用いてへき開される。へき開された単結晶の上に保護層として、銀薄膜を蒸着する。フォト

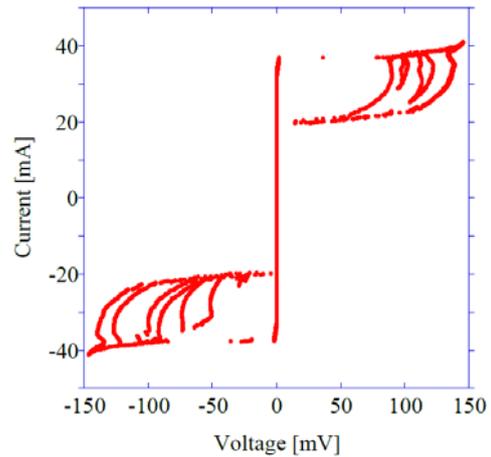


Fig.3 IJJ 素子の電流電圧特性

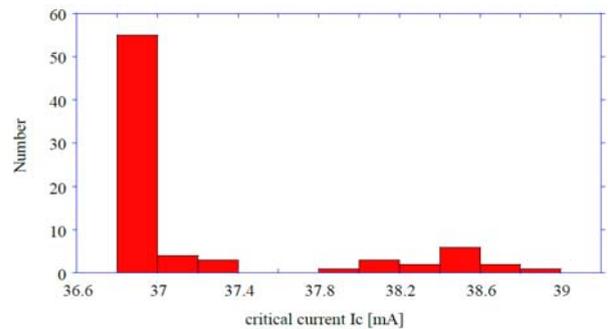


Fig.3 IJJ 素子の Ic のばらつき

リソグラフィー法により、接合パターンが形成され、スパッタエッチングにより、接合以外の部分をエッチングする。このエッチングの程度で、IJJ 素子の直列数が決まる。上部電極と下部電極の絶縁をとる目的で、SiO を蒸着し、リフトオフを行う。その後、再び銀電極を蒸着、パターニングすることにより、接合が完成する。完成した接合の顕微鏡写真を Fig.1 に示す。

3.3 IJJ の特性

作製した IJJ 素子に電流バイアスをし、その抵抗を測定した結果を Fig.2 に示す。85K で急激な抵抗の現象が確認される。これは、Bi2212 の超伝導転移点であり、Bi2212 単結晶の超伝導転移が 89K であることを考慮すると、IJJ 素子作製プロセスによって、Bi2212 単結晶の劣化は少ないことが示された。

作製した素子の電流電圧特性を Fig.3 に示す。接合サイズは 80 \times 250 μm^2 であり、測定温度は 14.5K である。特性において複数の電圧ジャンプが観測された。これは IJJ が本質的に多数のジョセフソン接合の直列接合を成している証拠であり、IJJ が作製されていることが確認できた。この IJJ は 0.5THz で発振するように設計を行ったが、狭い発振線幅を得るためには、各接合の臨界電流の均一性を評価する必要がある。電流電圧特性結果により、臨界電流のばらつきを評価した結果を

Fig.4 に示す。37.0mA±2% に全接合の 80.8%が集中していることがわかった。このことより、接合幅の均一性は極めて高いと考えられ、IJJ からの発振線幅が狭い発振器となっていることが期待できる。

4.結論

テラヘルツ発振器の作製を目指して、Bi2212 単結晶を用いて IJJ 作製プロセスを構築した。作製した IJJ は良好な超伝導ジョセフソン接合特性を示し、テラヘルツ帯発振器としての可能性が示唆される結果が得られた。本研究の次のステップは、得られた IJJ からのテラヘルツ放射を実際に確かめることである。その後、集積化ヘテロダイン受信機としての動作を考慮した特性評価に進む。これらが実現できれば、超伝導体のエレクトロニクス応用へ大きな一歩になることは間違いない。また、比較的高温で動作する超伝導デバイスが作製できれば、グリーンデバイスとしての非常に価値の高いものになると思われる。

【参考文献】

- [1] L. Ozyuzer, A. E. Koshelev, C. Kurter, N. Gopalsami, Q. Li, M. Tachiki, K. Kadowaki, T. Yamamoto, H. Minami, H. Yamaguchi, T. Tachiki, K. E. Gray, W. -K. Kwok, and U. Welp, "Emission of coherent THz radiation from Superconductors," Science 318, pp. 1291, 2007
- [2] T.M.Benseman, K. E. Gray, A. Koshelev, W. Kwok, U. H. Minami, K. Kadowaki and T.Yamamoto, "Powerful terahertz emission from Bi₂Sr₂CaCuO_{8+δ} mesa arrays" Applied Physics Letters, 103, 022602, 2013.

The Relationship Between Nano-cluster Precipitation Process and Thermal Conductivity in Si/Ge Amorphous Multi-Layer Films: Effects of Cu Addition

Ahmad Ehsan Bin Mohd Tamidi¹, Yasushi Sasajima^{*2,3}

1 Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi 316-8511, Japan

2 Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi 316-8511, Japan

3 Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University, Shirakata 162-4, Tokai 319-1106, Japan

1. Abstract

We have used a molecular dynamics technique to simulate the relationship between nano-cluster precipitation and thermal conductivity in Si/Ge amorphous multi-layer films, with and without Cu addition. In the study, the Green-Kubo equation was used to calculate thermal conductivity in these materials. Five specimens were prepared: Si/Ge layers, Si/(Ge+Cu) layers, (Si+Cu)/(Ge+Cu) layers, Si/Cu/Ge/Cu layers and Si/Cu/Ge layers. The number of precipitated nano-clusters in these specimens, which is defined as the number of four-coordination atoms, was counted along the lateral direction of the specimens. The observed results of precipitate formation were considered in relation to the thermal conductivity results. Enhancement of precipitation of nano-clusters by Cu addition, i.e., densification of four-coordination atoms, can prevent the increment of thermal conductivity. Cu dopant increases the thermal conductivity of these materials. Combining these two points, we concluded that Si/Cu/Ge is the best structure to improve the conversion efficiency of the Si/Ge amorphous multi-layer films.

2. Introduction

Electricity is an important types of energy. It can be generated from many other primary sources, e.g. steam, oil, coal, wind, sunlight and nuclear reactions. However, sources like coal and oil are not good for the environment as they emit much carbon dioxide when burned, and they also will be depleted in the future. Other sources like wind and sunlight do not produce much energy on a steady basis. These problems have

led us to the consideration and use of renewable and sustainable energy sources.

People in Japan have become even more interested in renewable and sustainable energy techniques after their experiences in the summer months following the massive earthquake and tsunami that struck northeastern Japan in March 2011 and led to the Fukushima nuclear accident, when the government implemented various energy saving measures to compensate for the loss of nuclear power-generated electricity. These techniques should be environmentally conscious. Using thermoelectric materials is one of the energy saving technique. Approximately 90% of the world's electricity is generated by heat energy, typically operating at 30% - 40% efficiency, thus losing massive amounts of energy in the form of heat released to the environment [1]. Therefore, extracting energy from waste heat by using thermoelectric materials is a promising approach.

Thermoelectric materials are materials that can transfer heat into energy [2-4]. These materials produced electricity from heat using the Seebeck effect. This is a phenomenon in which that uses a temperature difference between two dissimilar electrical conductors or semiconductors to produce a voltage difference between two substances [5, 6]. Efficiency of these materials depends on the figure of merit ZT,

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa}, \quad (1)$$

where T , α , ρ and κ are the absolute temperature, Seebeck coefficient, electrical resistivity, and thermal conductivity, respectively. Silicon - germanium alloys are currently the best thermoelectric materials around 1000 K. Usability of Si-Ge alloys is, however, limited by their high price and their ZT is also only in the

mid-range.

High thermoelectric power (Seebeck coefficient) has been found when recrystallization of nanocrystals occurs in a thin film. Nanocrystals that formed in the thin films are believed to be the effect of the metal-induced crystallization (MIC) of the dopant metals. MIC is a phenomenon whereby dopant metal atoms lower the recrystallization temperature of an amorphous semiconductor [7]. This suggests that superior thermoelectric properties will arise from the nanocrystals in the amorphous matrix [8, 9].

Unfortunately, in the experiment conducted by Takiguchi et al. [8], when they attempted to make a Si/(Ge+B) superlattice thin film, there was no sign of the MIC effect. In fact, high thermoelectric power ($> 1 \text{ mVK}^{-1}$) was observed in the superlattice thin film only when nanocrystals with a diameter less than 10 nm were present; however, limitations of the specimen preparation system and the use of B as the dopant made it difficult to prepare specimens with a precisely controlled nanostructure.

In our previous work [10], four specimens were prepared studied by a molecular dynamics (MD) simulation technique. Specimens with Cu addition to the Si or Ge layer showed a low number of nano-clusters that were defined by the number of four-coordination atoms. However, if a thin Cu layer of Cu was present at the interfaces of Si and Ge, it enhanced the precipitation of the four-coordination atoms. Thus we proposed that, by controlling the Cu impurity addition and the way Cu was placed in the system we could control the precipitation of nano-clusters and improve the thermoelectric performance.

In this paper, we report further understanding on the relationship between the nano-cluster precipitations and the thermal conductivity of the Si/Ge amorphous multilayer films with Cu addition. The MD simulation technique was used to obtain a meta-stable structure of the specimens. The Green-Kubo equation was applied to calculate the thermal conductivity of the specimens. The simulation results for the precipitated nano-clusters, which are represented by four-coordination atoms, and the results of thermal conductivity were analyzed.

3. Simulation Technique

3.1 Simulation Details

In this study, we used the MD simulation technique which calculates individual movements of atoms and molecules. The trajectories of atoms and molecules are determined by numerically solving Newton's equations of motion for a system of interacting particles, where forces between the particles and potential energy are defined by molecular mechanics force fields. This technique is also well suited to describe materials at the atomic scale [9, 11, 12]. In the MD technique, the position of the i -th atom, R_i , is calculated by the Newton equation.

An extended Tersoff potential was used to calculate the interaction between atoms in this simulation. This is one member of the family of potentials developed by Tersoff [13], and based on the concept of bond order: the strength of a bond between two atoms is not constant, but depends on the local environment. Moreover, this potential has been proven to be reliable, and it is widely used recently. More information about the extended Tersoff potential may be found in the literature [14].

In this work we used the Green-Kubo equation to calculate the thermal conductivity. The Green-Kubo equation is one of several well-known approaches [15, 16] used to predict thermal conductivity in an equilibrium MD simulation. In the equilibrium MD simulation, the molecules are allowed to interact in the absence of any perturbing field (e.g., a temperature gradient). This equation also can be applied to crystals, alloys, amorphous solids and fluids.

3.2 Specimen Details

In this work, we simulated five types of specimens: four of them were similar to those used in our previous paper [10] and they had multi-layers of Si/Ge, Si/(Ge+Cu), (Si+Cu)/(Ge+Cu) and Si/Cu/Ge/Cu, and the fifth type had multi-layers of Si/Cu/Ge, which we thought was an important structure to consider. The "+Cu" means that Cu atoms were added into the Si or Ge layers as substitutional atoms and "/" indicates the interface of the layers.

Specimen 1 contained only Si and Ge, described as Si/Ge. In Specimen 2, we added Cu to only the Ge layer at the ratio of Ge:Cu = 6:4, described as Si/(Ge+Cu). In Specimen 3, we added 20 at% Cu to both the Si and Ge layers, described as (Si+Cu)/(Ge+Cu). In Specimens 4 and 5, we formed a thin Cu layer. The former had a thin Cu layer at both Si and Ge interfaces, described as Si/Cu/Ge/Cu. The latter had a thin Cu layer at only the Si interface,

described as Si/Cu/Ge.

All five specimens contained the same numbers and dimensions of the unit cell: ten cells (5.54 nm) in the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 010 \rangle$ directions. For numbers and dimensions of the unit cell in the $\langle 001 \rangle$ direction, Specimens 1, 2 and 3 contained the same numbers of unit cell, which was six unit cells (3.33 nm), Specimen 4 had eight unit cells (4.43 nm), and Specimen 5 had seven unit cells (3.88 nm). The lattice constant of the unit cell was set to be the average of the lattice constants of Si and Ge.

First, all five specimens were melted at a temperature 5000 K. Then, we quenched them at 4.5 K. After the multi-layered films became amorphous, we tracked the location and velocity of every atom for the thermal conductivity calculation. The amorphous multi-layered films were next annealed at 1000 K. After annealing, we once again tracked the location and velocity of every atom for the thermal conductivity calculation. The Verlet algorithm was used for the calculation of atomic movement [17], while the discrete time Δt was set as 0.3 fs. The book-keeping and cell-index methods were used to reduce computing time. The periodic boundary conditions were applied to eliminate surface effect from the computation. Side views of the final structure of the five types of specimens from the $[010]$ direction are shown in Fig. 1.

4. Results and Discussion

4.1 Cluster Distribution

We analyzed the cluster distribution. To do this, first, a cluster was defined according to its number of coordination atoms, which was four. The number of four-coordination atoms was counted in every specimen before and after annealing. Unlike in our previous work [10], we considered that the number of four-coordination atoms must be calculated at the same stable temperature. Then, the number of four-coordination atoms was counted at 300 K.

Fig. 2 shows the total number of four-coordination atoms before and after annealing for every specimen. From this, we can understand that, after annealing, all specimens show a greater number of four-coordination atoms. Specimen 5 shows the highest enhancement, followed by Specimens 1, 4, 2 and 3.

After that, the distribution of the number of four-coordination atoms was analyzed along the lateral direction of the film, $[010]$. Along the sides in the

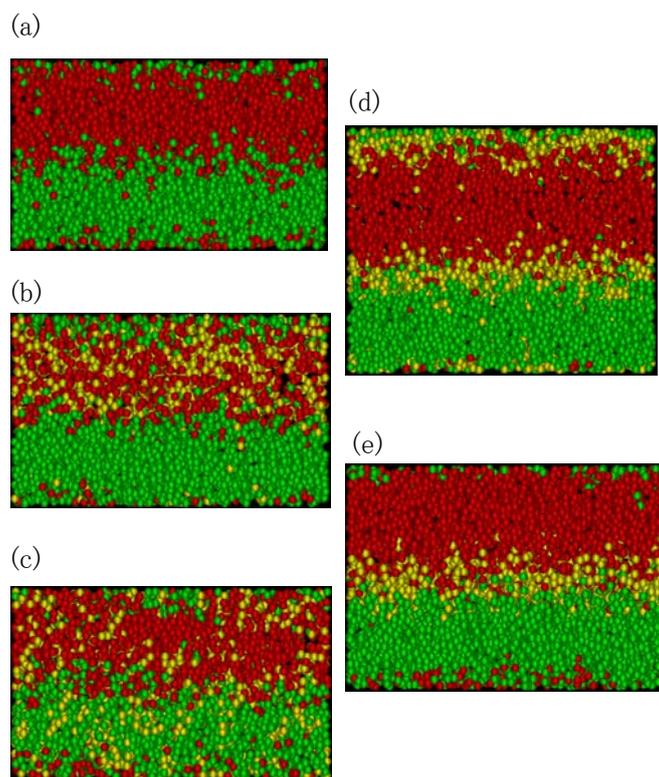


Fig.1 Side views of the final structure (after annealing process) of the five types of specimens from the $[010]$ direction. (a) Specimen 1: Si/Ge, (b) Specimen 2: Si/(Ge+Cu) with Ge:Cu = 6:4, (c) Specimen 3: (Si+Cu)/(Ge+Cu), with 20at% Cu in both layers, (d) Specimen 4: Si/Cu/Ge/Cu, and (e) Specimen 5: Si/Cu/Ge. Green, red and yellow particles represent Si, Ge and Cu atoms, respectively.

$[100]$ and $[001]$ directions, every specimen was divided at a 0.2 nm interval, to create cells with a size of 0.2 nm x 5.5 nm x 0.2 nm. After that, the number of four-coordination atoms present inside the cell was obtained. The analyzed results are shown in Fig. 3. In this figure, the x axis is the number of layers in the $[100]$ direction of every specimen, while the y axis is the number of layers in the $[001]$ direction. The number of four-coordination atom is presented by the color contour which represents the density of four-coordination atoms inside every cell.

For Specimen 1 (Fig. 3(a)), when we compare the distribution of the number of four-coordination atom before and after annealing, they are uniformly found in the Si and Ge layers. When Cu dopant atoms were added to the Ge layer or both Si and Ge layers as in Specimens 2 and 3, the four-coordination atoms were precipitated only in the Cu-free region (the upper region of Figs. 3(b) (1) and (2)). We consider that

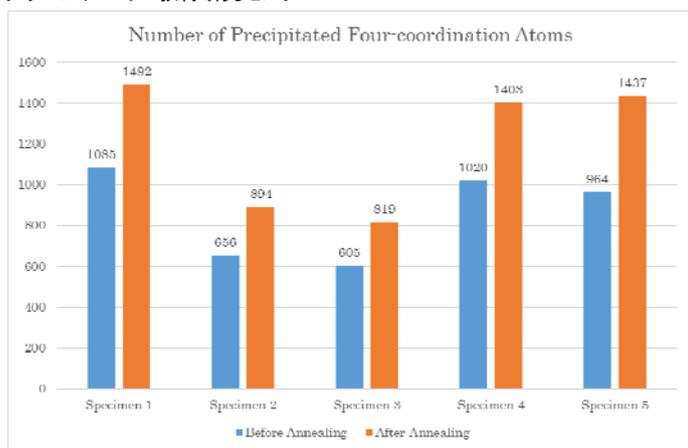
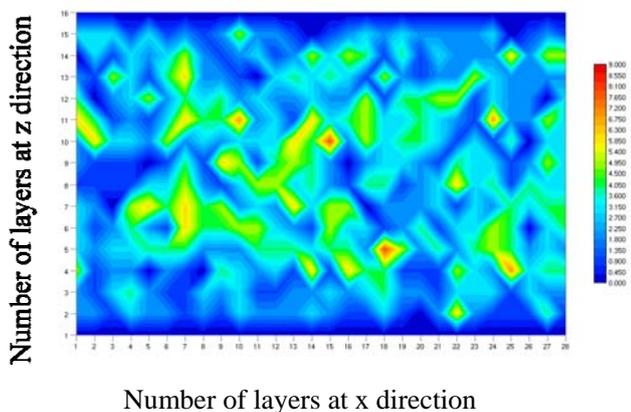


Fig. 2 Total number of precipitated four - coordination atoms in each specimen.

this behavior might be due to the fact that the Cu had stabilized the structures of the Si and Ge layers in Specimens 2 and 3. Therefore, Cu had blocked the precipitation of four-coordination atoms in the layer where it was doped.

(a)(1)



(a)(2)

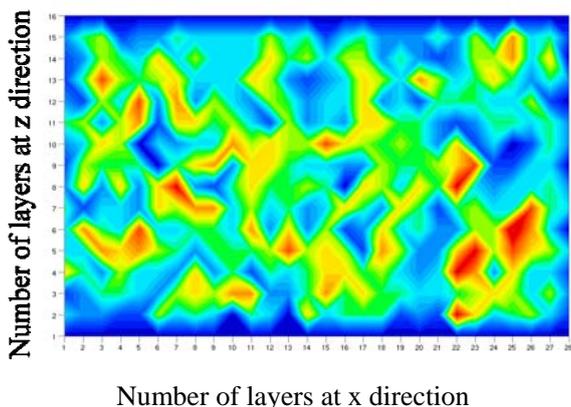
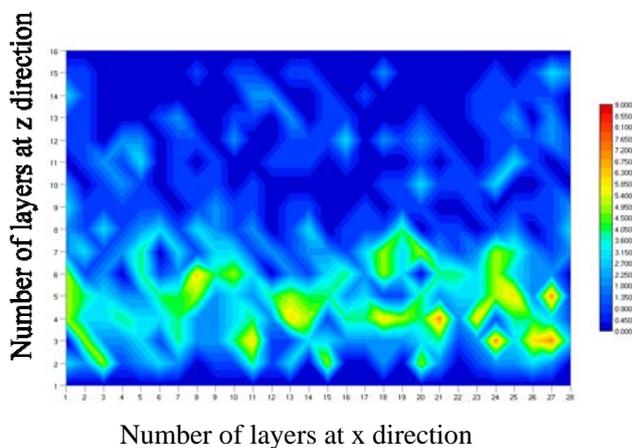


Fig. 3 Distribution of four-coordination in every specimen in [010] direction (xz surface). (a) Specimen 1: Si/Ge. (1) Before annealing and (2) after annealing.

(b)(1)



(b)(2)

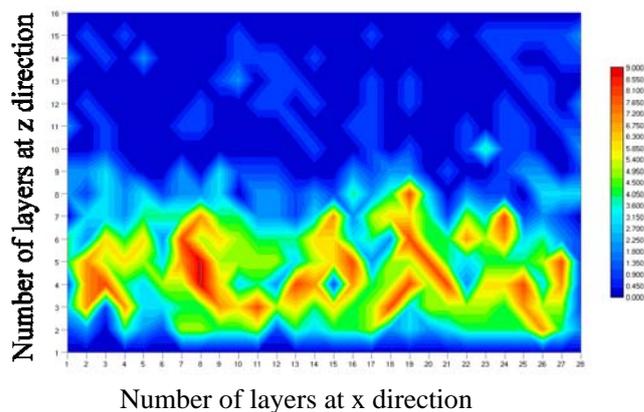
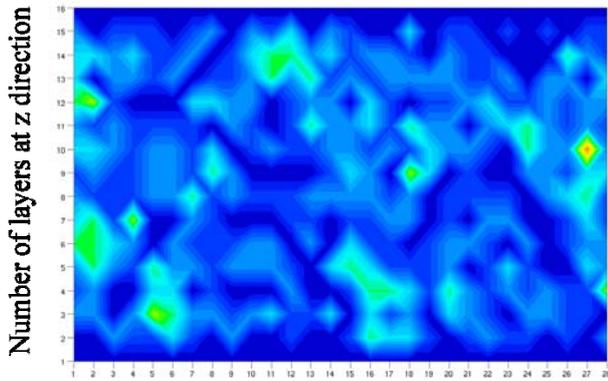


Fig. 3 Distribution of four-coordination in every specimen in [010] direction (xz surface). (b) Specimen 2: Si/(Ge+Cu). (1) Before annealing and (2) after annealing.

However, in Specimen 2, the density of precipitation of four-coordination atoms in the Si layer, i.e., the Cu-free layer, is higher compared to that of Specimen 1. Specimens 4 and 5, in which a thin Cu layer was inserted between the Si and Ge layers, also show the same behavior as the Si layer in Specimen 2. Both Specimens 4 and 5 show enhancement of the number of the four-coordination atoms in both Si and Ge layers. Moreover, Specimen 5 shows a greater enhancement of

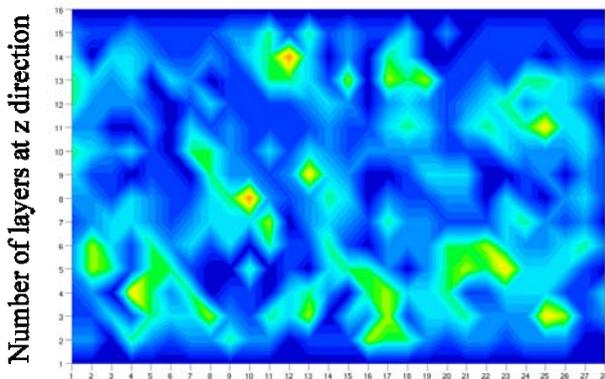
the total number of four-coordination atoms than Specimen 1. Therefore, the Cu dopant and thin Cu layer can enhance precipitation and increase the density of four-coordination atoms in the Cu-free layers of Si and Ge.

(c)(1)



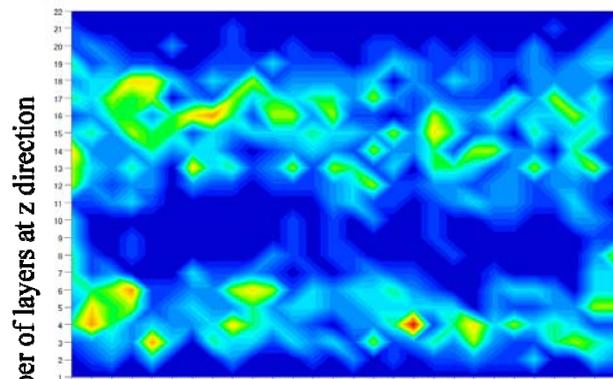
Number of layers at x direction

(c)(2)



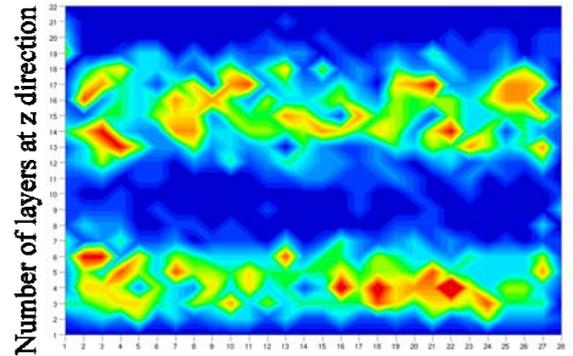
Number of layers at x direction

(d)(1)



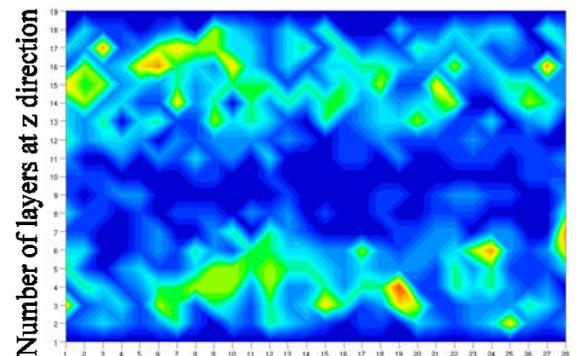
Number of layers at x direction

(d)(2)



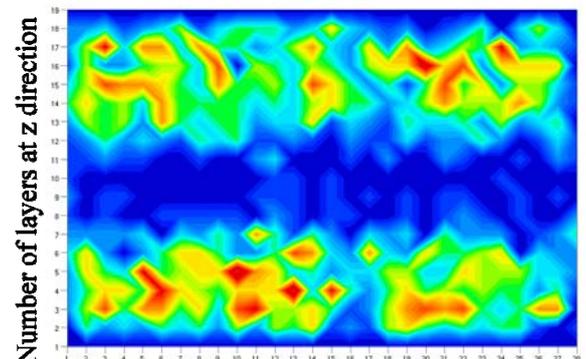
Number of layers at x direction

(e)(1)



Number of layers at x direction

(e)(2)



Number of layers at x direction

Fig. 3 Distribution of four-coordination in every specimen in [010] direction (xz surface). (c) Specimen 3: (Si+Cu)/(Ge+Cu), (d) Specimen 4: Si/Cu/Ge/Cu, (e) Specimen 5: Si/Cu/Ge. (1) Before annealing and (2) after annealing.

4.2 Thermal Conductivity

We calculated thermal conductivity using the Green-Kubo equation. For all specimens, thermal conductivity was calculated at 300 K for 3 ps. The thermal conductivity results are shown in Fig. 4.

From Fig. 4 we see that increasing the number of four-coordination atoms does not always lower the thermal conductivity. Specimens 1 and 5 show a reduction of thermal conductivity after annealing, while Specimens 2, 3 and 4 show an increment. We have found that the density of Cu also plays a crucial role in thermal conductivity of these materials. The higher the Cu density is, higher the value of thermal conductivity. From this fact, we can consider that the Cu atoms can easily transmit atomic vibrations in these specimens. Comparing Specimens 2 and 3 for the amorphous state, Specimen 2 has a much higher thermal conductivity value than Specimen 3. This is due to the higher density of Cu in the Ge layer in Specimen 2 (20 at%) than in Specimen 3 (10 at%). In addition, if a Cu-Cu bond is formed, this will also make the thermal conductivity value higher than for other bonds. This can be clearly seen when comparing Specimen 4 with Specimen 3 for the amorphous state. Thin Cu layers in Specimen 4 tend to transmit atomic vibrations much more easily than the Si and Ge layers with added Cu in Specimen 3. This makes the thermal conductivity of Specimen 4 greater than that of Specimen 3.

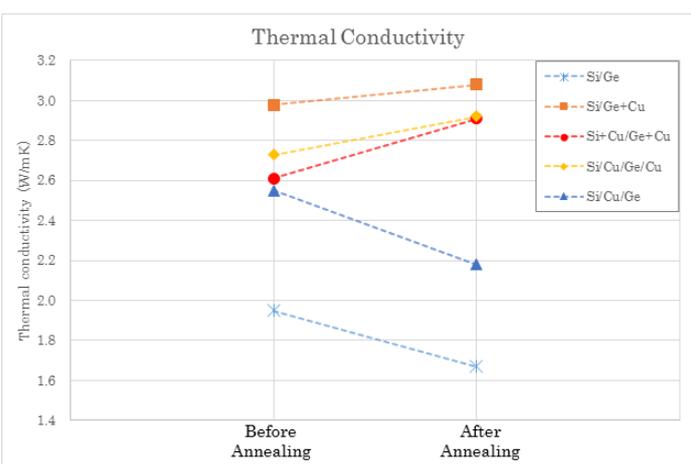


Fig. 4 Results of thermal conductivity obtained using the Green-Kubo equation. Specimen 1: Si/Ge, Specimen 2: Si/(Ge+Cu), Specimen 3: (Si+Cu)/(Ge+Cu), Specimen 4: Si/Cu/Ge/Cu, and Specimen 5: Si/Cu/Ge.

4.3 Relationship between Cluster Precipitation and Thermal Conductivity

We showed that precipitation of four-coordination atoms plays a crucial role in thermal conduction of the studied materials. To understand the relationship between precipitation of four-coordination atoms and the thermal conductivity, first we summarize the obtained results: (1) All specimens show enhancement of the number of four-coordination atoms by annealing. (2) Specimen 5 shows the highest enhancement in the number of four-coordination atoms by annealing, followed by Specimens 1, 4, 2 and 3. (3) Cu blocks the precipitation of four-coordination atoms in the layer where it is doped. (4) Cu dopant and the thin Cu layer can enhance precipitation and increase the density of four-coordination atoms in the Cu-free layers of Si and Ge. (5) Specimens 1 and 5 show reduction of thermal conductivity by annealing while Specimens 2, 3 and 4 show its increment. (6) Cu dopant increases the thermal conductivity of these materials.

From these findings, we can make two main considerations. First, increase of the number of four-coordination atoms during annealing can lower the thermal conductivity. This behavior can be clearly seen in Specimens 1 and 5. Both of these specimens have more four-coordination atoms and lower thermal conductivity after the annealing. However, Specimens 2, 3 and 4 show the opposite behavior even when the number of four-coordination atoms increases. This phenomenon leads to the second consideration.

The second consideration is that a high density of four-coordination atoms can prevent increment of thermal conductivity and that the densification of the four-coordination atoms occurs in the Cu-free region in the Cu-added specimens. We can see that Cu blocked the precipitation of four-coordination atoms in the layer where it is doped. In Specimen 2, for example, almost no four-coordination atom can be found in the (Ge+Cu) layer (compare Figs. 2(b) and 2(a)). However, in the Si layer (the lower region in Fig. 2(b)), the number of four-coordination atom increases, thus the density of four-coordination atom increases in that layer. In the (Ge+Cu) layer, the two contradictory effects on the atomic vibrations exist. Cu atoms themselves easily transmit the atomic vibrations, whereas the nano-clusters with four-coordination may trap them. In contrast, at the

Si layer, the atomic vibrations may only be trapped by four-coordination atoms because no Cu atoms exist in this region. This makes the thermal conductivity of Specimen 2 after annealing change less, while in Specimen 3, the density of four-coordination atoms after the annealing process increases the least among all the specimens. This leads to a larger increment of thermal conductivity than that of Specimen 2. Moreover, Specimen 3 shows the largest increment compared to all other specimens because the effect of four-coordination atom is the smallest.

In Specimen 4, two layers of Cu were added. By adding these layers, precipitation of four-coordination atom was enhanced in both Si and Ge layers. Nevertheless, this still cannot prevent the increment of thermal conductivity after annealing because Cu dopant atoms themselves have a positive effect for increment of thermal conductivity. It should be noted that the Cu atoms were confined in the form of a thin layer in this specimen and many Cu-Cu bonds were formed. However, if we insert just one thin layer of Cu between the Si and Ge layers, like Specimen 5, this decreases the increment of thermal conductivity drastically. As can be seen in Fig. 3(e), one thin Cu layer is just enough to enhance the precipitation of four-coordination atoms. Accordingly the total number of Cu atoms can be reduced to achieve the structure with many four-coordination atoms. The thermal conductivity is still higher than the Cu-free Specimen 1 but it is within a 30 % increase. In addition, doping Cu in these materials can increase the number of free electrons, thus lowering their electrical resistivity. From the above considerations, we conclude that Si/Cu/Ge is the best structure to improve the conversion efficiency of the Si/Ge amorphous multi-layer films.

5. Conclusions

In this paper, we examined the relationship between the precipitations of four-coordination atoms and the thermal conductivity of Si/Ge amorphous multi-layer films by using molecular dynamics simulation. Five specimens were examined: Si/Ge, Si/(Ge+Cu), (Si+Cu)/(Ge+Cu), Si/Cu/Ge/Cu and Si/Cu/Ge. From the analysis of the distribution of four-coordination atoms and the thermal conductivity, we clarified the following two competing effects: (1) Increasing the number of four-coordination atoms by annealing can reduce the thermal conductivity. (2) Cu

dopant atoms themselves increase the thermal conductivity of these materials. Combining these two points, we concluded that Si/Cu/Ge is the best structure to improve the conversion efficiency of Si/Ge amorphous multi-layer films.

References

1. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Nature “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires,” vol. **451** pp. 163–167, 2008.
2. D. K. C. M. Donald, Thermoelectricity: An Introduction to the Principles, New York: John Wiley & Sons, 1962.
3. D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
4. J-M. Lin, Y-C. Chen, and C-P. Lin, “Annealing effect on the thermoelectric properties of Bi₂Te₃ thin films prepared by thermal evaporation method”, Journal of Nanomaterials, Article ID 201017, 2013.
5. X. Kang, M.T. Børset, O.S. Burheim, G.M. Haarberg, Q. Xu, S. Kjelstrup “Seebeck coefficients of cells with molten carbonates relevant for the metallurgical industry”, Electrochimica Acta, vol. **182**, pp. 342–350, 2015.
6. Z. Ma, X. Wang, and A. Yang, “Influence of temperature on characters of thermoelectric generators based on test bed”, Journal of Nanomaterials, Article ID 719576, 2014.
7. F. Oki, Y. Ogawa, and Y. Fujiki, Jpn. J. Appl. Phys., vol. **8**, pp. 1056–, 1969.
8. H. Takiguchi, A. Matoba, K. Sasaki, Y. Okamoto, H. Miyazaki, and J. Morimoto, “Structural properties of heavily B-doped SiGe thin films for high thermoelectric power,” Materials Transactions vol. **51**, no. 5, pp. 878–881, 2010.
9. B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in molecular dynamics. I. General method,” J. Chem. Phys., vol. **31**, no. 2, pp. 459–466, 1959.
10. Y. Sasajima, J. Murakami and A. E. B. M. Tamidi, Materials Transactions, vol. **54**, no. 10, pp. 1905–1909, 2013.
11. D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation, Orlando, FL: Academic Press, 2001.
12. D.C. Rapaport, The Art of Molecular Dynamics Simulations, Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
13. J. Tersoff, Phys. Rev., B, vol. **37**, 6991–, 1988.

14. T. Nagai, Y. Sasajima and J. Onuki, “Molecular Dynamics Simulation of Void Generation During Annealing of Copper Wiring”, Materials Transactions, vol. **50**, no. 10, pp. 2373-2377, 2009.
15. M.S. Green, J. Chem. Phys., vol. **20**, pp. 1281-1295, 1952.
16. R. Kubo J. Phys. Soc. Jpn., vol. **12**, pp. 570-586, 1957.
17. L. Verlet, Phys. Rev., vol. **159**, pp. 98-, 1967.

3.プロジェクト業績

研究論文等発表一覧

【原著論文】

- 1) Takatoshi Nagano, Yasushi Sasajima, Nobuhiro Ishikawa, Kunihiro Tamahashi, Kishio Hidaka and Jin Onuki, Pinning Effect of Fe(ClO) and Ti(ClO) Compounds on Cu Grain Growth in Very Narrow Cu Wires, ECS Electrochemistry Letters 4/ 11, D35-D39, (2015)
- 2) Jin Onuki, Akane Saitou, Akio Chiba, Kunihiro Tamahashi, Yoshinobu Motohashi, Yuji Kawamata, A new lead-free solder joint utilizing superplastic Al-Zn eutectoid alloy for next generation SiC power semiconductor devices, Mater. Sci. Forum, 838-839 (2016), 482-487.
- 3) 永野隆敏, 篠嶋 妥, 伊藤吾朗, 第一原理計算による Al-Zn-Mg 合金中の水素の存在位置の解析, 軽金属投稿中
- 4) N.Tomiyama, K.Ebata, R.Sugita, Dependence of domain structure on applied field direction in stacked media, J. Appl. Phys., **117**, 17A902-1-17A902-4 (2015).
- 5) H.Kawamura, K.Hayakawa, N.Nomiya, R.Sugita, Effect of interlayer interaction on domain structure of CoPt stacked films with perpendicular anisotropy, J. Appl. Phys., **117**, 17B501-1-17B501-4 (2015).
- 6) H.Saito, N.Tomiyama, R.Sugita, Influence of recording field direction on linearity of transition in hard disk media with stacked structure, IEEE Trans. Magn., **51**, 3200804 (2015).
- 7) T. Komine, T. Aono, and R. Ando, "Influence of classical electromagnetic effects on current-induced domain wall motion in a perpendicularly magnetized nanowire", J. Appl. Phys. Vol. 117, 17D512, 2015.
- 8) K. Saito, H. Sawahata, T. Komine, and T. Aono, "Tight-binding theory of surface spin states on bismuth thin films", Phys. Rev. B Vol. 93, 041301(R)/pp.1-6, 2016.
- 9) M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine, "Magnetic field dependences of thermoelectric properties of a sintered Bi₉₀Sb₁₀ alloy", J. Elec. Mater. Vol. 45, Iss. 3, pp 1875-1885, 2016.
- 10) T. Komine, T. Aono, Y. Nabatame, M. Murata, and Y. Hasegawa, "Enhancement of Seebeck coefficient in Bi nanowires by electric field effect", J. Elec. Mater. Vol. 45, Iss. 3, pp. 1555-1560, 2016.
- 11) H. Shimakage, Y. Tamura, "Chaotic oscillations in Josephson junctions for random number generation," IEEE Trans. on Appl. Supercond., vol. 25, no. 3, pp. 2377240, 2015.
- 12) J. Horikawa, A. Kawakami, M. Hyodo, S. Tanaka, M. Takeda, H. Shimakage, "Study of Midinfrared Superconducting Detector With Phased-Array Nanoslot Antenna," IEEE trans. On Appl. Supercond., vol. 25, no. 3, pp. 23815174, 2015.
- 13) A. Kawakami, J. Horikawa, M. Hyodo, S. Tanaka, M. Takeda, H. Shimakage, "Fabrication of Superconducting Mid-Infrared Photodetectors With Dipole Nanoantennas," IEEE trans. On Appl. Supercond., vol. 25, no. 3, pp. 23815174, 2015.
- 14) 篠嶋 妥, 安島 直紀, 桃井 一章, 岩瀬 彰宏, Al-Si アモルファス合金の照射耐性と析出促進過程の計算機実験, 軽金属 第 65 巻, pp.326-330 (2015).
- 15) Takatoshi Nagano, Yasushi Sasajima, Nobuhiro Ishikawa, Kunihiro Tamahashi, Kishio Hidaka and Jin Onuki, Pinning Effect of Fe(ClO) and Ti(ClO) Compounds on Cu Grain Growth in Very Narrow Cu Wires, ECS Electrochemistry Letters, **4**, D1-D5 (2015).
- 16) Y. Sasajima, T. Miyamoto, T. Saitoh, T. Yokoyama and J. Onuki; "Effectiveness of a periodic annealing method to coarsen Cu grains in very narrow trenches", Microelectronic Engineering, Vol. 131, pp.43 - 50 (2015)
- 17) S. Wada, M. Umehira, S. Takeda, T. Miyajima, and K. Kagoshima, "Feasibility of RSSI based 60 GHz WLAN discovery for multi-band WLAN," IEICE Communications Express, vol.4, no.5, pp.167-172, May 2015.

- 18) T. Nagayama, S. Takeda, M. Umehira, K. Kagoshima and T. Miyajima, "Improving Performance by Countering Human Body Shadowing in 60 GHz Band Wireless Systems by Using Two Transmit and Two Receive Antennas," IEICE Trans. on Commun., vol.E99-B, no.2, pp.422-429, Feb. 2016.
- 19) 宮坂隆平, 武田茂樹, 鹿子嶋憲一, 梅比良正弘, "UHF 帯 RFID による災害電子掲示板に関する検討," 土木学会論文集 F3(土木情報学), 2016.(掲載決定)

【国際会議論文】

- 1) R.Hara, K.Hayakawa, H.Kawamura, R.Sugita, Dependence of magnetic domain size of ultra-thin CoPt perpendicular magnetic anisotropy films on demagnetization field direction, INTERMAG 2015 (The 2015 IEEE International Magnetism Conference), BQ-06 (2015).
- 2) H.Saitou, N.Tomiyama, R.Sugita, Influence of recording field direction on linearity of transition in hard disks with stacked structure, INTERMAG 2015 (The 2015 IEEE International Magnetism Conference), GQ-12 (2015).
- 3) R.Hara, K.Hayakawa, H.Kawamura, R.Sugita, Influence of demagnetization field direction on domain structure and size of ultra-thin CoPt perpendicular anisotropy films, ICM2015 (International Conference on Magnetism 2015), Mo.H-P01 (2015).
- 4) H.Saitou, N.Tomiyama, R.Sugita, Influence of applied field direction on linearity of transition and demagnetized domain structure in stacked media, ICM2015 (International Conference on Magnetism 2015), Tu.I-P01 (2015).
- 5) R.Hara, K.Ebata, R.Sugita, Effect of aging and annealing on perpendicular magnetic anisotropy of ultra-thin CoPt films, 2016 Joint MMM-Intermag Conference, AU-08 (2016).
- 6) H.Saito, S.Kumagai, R.Sugita, Micromagnetic study on degree of integration of magnetization distribution near transition between upper and lower layers of stacked media, 2016 Joint MMM-Intermag Conference, FV-04 (2016).
- 7) M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine "Magnetic field dependences of thermoelectric properties of a sintered Bi₉₀Sb₁₀ alloy" PA189, 34th annual international conference on Thermoelectrics 13th European conference on Thermoelectrics (ICT & ECT 2015), Dresden, Germany, June 28 - July 2, 2015.
- 8) R. Ando, T. Komine, and Y. Hasegawa, "Anomalous Nernst effect of perpendicularly magnetic anisotropy TbFeCo thin films" PA198, ICT & ECT 2015, Dresden, Germany, June 28 - July 2, 2015.
- 9) T. Komine, T. Aono, Y. Nabatame, M. Murata, and Y. Hasegawa, "Enhancement of Seebeck coefficient in Bi nanowires by field effect" PB038, ICT & ECT 2015, Dresden, Germany, June 28 - July 2, 2015.
- 10) K. Saito, H. Sawahata, T. Komine, and T. Aono, "Numerical analysis of surface spin states on bismuth thin films" Mo-PE-85, 21st International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS) & 17th International Conference on Modulated Semiconductor Structures(MSS), July 26-31, 2015, Sendai, Japan.
- 11) T. Komine, and T. Aono, "Micromagnetic analysis of current-induced domain wall motion in a bilayer nanowire with synthetic antiferromagnetic coupling", BV-08, 2016 Joint MMM-Intermag Conference Jan. 11-15, 2016, San Diego, USA.

【解説,その他】

- 1) 池田輝之, 熱電材料の組織制御のために (2) サイズと形態の制御, 日本熱電学会誌, 12 [1] (2015), 20-24.
- 2) 池田輝之, 熱電材料の組織制御のために (3) 組織の定量化, 日本熱電学会誌, 12 [2] (2015), 20-23.

【学会発表 (国内、国際)】

- 1) 児島孝文, 池田輝之, 井手拓哉, 川口裕美, 中嶋英雄, 一方向に伸びた孔をもつ多孔質 Si および Mg₂Si の

- 創製, 2016年日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23-25日, 東京理科大学葛飾キャンパス
- 2) 渡部紘介, 池田輝之, 熱電材料のナノ構造化とドーパント固溶限, 2016年日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23-25日, 東京理科大学葛飾キャンパス
 - 3) 劉濱, 池田輝之, 篠嶋妥, Mg₂Si合金におけるSi析出相の成長過程のPhase-Fieldシミュレーション, 2016年日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23-25日, 東京理科大学葛飾キャンパス
 - 4) 安達哲也, 叶洪, 渡部紘介, 井野崎崇, 池田輝之, 高エネルギーボールミルによるシリコンおよびシリサイド熱電材料のナノ構造化と制御, 2016年日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23-25日, 東京理科大学葛飾キャンパス
 - 5) 池田亜矢子, 池田輝之, マルチ拡散対法による効率的な多元系状態図の作成, 2016年日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23-25日, 東京理科大学葛飾キャンパス
 - 6) T. Ikeda, Nanostructuring silicon base materials and its impacts on the thermoelectric properties, TMS 2016 145rd Annual Meeting & Exhibition, Nashville, USA, February 14-18, 2016, Invited
 - 7) 児島孝文, 池田輝之, 川口裕美, 井手拓哉, 中嶋英雄, 一方向に伸びた孔をもつ多孔質熱電材料の創製, 日本金属学会秋期講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学伊都キャンパス
 - 8) 鈴木利弥, 池田輝之, 一方向凝固組成傾斜試料を利用した熱電材料のハイスループットな研究法, 日本金属学会秋期講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学伊都キャンパス
 - 9) 渡部紘介, 池田輝之, バルクシリコンのナノ構造化と溶解度, 日本金属学会秋期講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学伊都キャンパス
 - 10) 山本俊, 大川萌里, 西剛史, 池田輝之, 太田弘道, 羽鳥仁人, 熱物性顕微鏡によるコンビナトリアル熱電変換材料の熱浸透率測定, 第36回日本熱物性シンポジウム, 2015年10月19日~21日, 東北大学片平さくらホール
 - 11) 池田輝之, 児島孝文, 川口裕美, 井手拓哉, 中嶋英雄, 一方向に孔の揃った多孔質熱電材料の創製, 第12回日本熱電学会学術講演会, 2015年9月7-8日, 九州大学筑紫地区総合研究棟
 - 12) 池田輝之, 熱電材料研究の現状とこれから, 一般社団法人 資源・素材学会東北支部, 平成27年度春季大会, 2015年6月17日, 東北大学片平さくらホール
 - 13) 池田輝之, 燃焼ガス透過性多孔質熱電材料を用いた新しい熱発電, 都市ガスシンポジウム 2015年2015年6月10日, イイノホール&カンファレンスセンター
 - 14) 河野 敏裕, 永野 隆敏, 粒子法を用いた Al-Cu 接合の FSW シミュレーション, 第23回日本機械学会茨城講演会, 2015/8/28.
 - 15) 原竜大, 早川研人, 河村春樹, 杉田龍二, 極薄 CoPt 垂直磁気異方性膜における磁区サイズの磁場印加方向依存性, 第39回日本磁気学会学術講演会, 28 (2015).
 - 16) 齋藤久紀, 杉田龍二, 積層記録層を有するハードディスクにおける消磁磁区構造の磁場印加方向依存性, 第39回日本磁気学会学術講演会, 333 (2015).
 - 17) 齋藤久紀, 富山直樹, 杉田龍二, 積層構造記録層を有するハードディスクにおける磁化遷移領域の直線性に及ぼす記録磁場印加方向の影響, 電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会, MR2015-31, 53-56 (2015).
 - 18) 村田正行, 山本淳, 長谷川靖洋, 小峰啓史, "バンド構造の温度依存性を考慮した Bi-Sb 合金の熱電物性の解析", 第十二回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2015), 九州大学, 2015年9月7-8日.
 - 19) 小峰啓史, 青野友佑, "積層型ナノワイヤにおける層間交換結合が電流誘起磁壁移動に及ぼす影響" [13p-PA1-11], 第76回 応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015年9月13-16日.
 - 20) 小峰啓史, 青野友祐, 安藤亮, "積層構造ナノワイヤにおける電流誘起磁壁移動の数値解析" [19p-P1-33],

- 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 東工大大岡山キャンパス, 2016年3月19-22日.
- 21) 海住英生, 森澄人, 三澤貴浩, 小峰啓史, 中村晃輔, 藤岡正弥, 西井準治, "漏洩磁場を利用したスピン量子十字デバイスの構造・磁気特性" [19p-P1-22], 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 東工大大岡山キャンパス, 2016年3月19-22日.
 - 22) 青野友祐, 小峰啓史, 村田正行, 長谷川靖洋, "ビスマスナノ構造における表面状態の数値解析" [19p-P13-14], 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 東工大大岡山キャンパス, 2016年3月19-22日.
 - 23) 村田正行, 山本淳, 長谷川靖洋, 小峰啓史, "Bi ナノワイヤーの磁場中における電気物性の解析" [20p-W323-8], 2016年第63回応用物理学会春季学術講演会, 東工大大岡山キャンパス, 2016年3月19-22日.
 - 24) 青野友祐, 小峰啓史, "ディラック電子中の量子ドットによる熱電特性の解析" 21pAG-13, 日本物理学会第71回年次大会2016, 東北大泉キャンパス, 2016年3月19-22日.
 - 25) A. Kawakami, J. Horikawa, H. Shimakage, M. Hyodo, S. Tanaka, Y. Uzawa, "60 THz Hot Electron Bolometers with Nano-Antenna," 12th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2015), 2015/9/7, Lyon, France.
 - 26) 川上彰, 堀川隼世, 兵頭政春, 田中秀吉, 武田正典, 島影尚, 中赤外マイクロストリップ線路の位相定数評価, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/1.
 - 27) 武田正典, 小嶋崇文, 齊藤敦, 牧瀬圭正, 鶴澤佳徳, 齋藤伸吾, 島影尚, 単結晶 NbTiN 薄膜の超伝導カイネティックインダクタンス非線形性, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/12.
 - 28) 堀川隼世, 川上彰, 兵頭政春, 島影尚, アンテナ付き中赤外光検出器の高周波化に向けたナノアンテナの検討, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/14.
 - 29) 小原涼輔, 島影尚, 川上彰, 堀川隼世, 中赤外光検出器アンテナの検出角度依存性特性評価システムの構築, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/14.
 - 30) 日澤光紘, 坪内恒祐, 島影尚, BSCCO-IJJ 素子の特性評価とテラヘルツ波発振の測定系構築, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/14.
 - 31) 川上彰, 島影尚, 堀川隼世, 兵頭政春, 田中秀吉, ツインスロットアンテナ付超伝導中赤外光検出器の応答特性, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/14.
 - 32) 日澤光紘, 坪内恒祐, 島影尚, THz 発振器作製に向けた BSCCO 固有ジョセフソン接合の特性評価, 第23回電気学会東京支部茨城支所研究発表会, 2015/11/28.
 - 33) 小原涼輔, 島影尚, 堀川隼世, 川上彰, 中赤外光検出器アンテナの指向性評価システムの構築, 第23回電気学会東京支部茨城支所研究発表会, 2015/11/28.
 - 34) 木村寛太, 野地亮平, 島影尚, 武田正典, MgO 基板上に作製した YBCO 薄膜による細線作製とその特性評価, 第23回電気学会東京支部茨城支所研究発表会, 2015/11/28.
 - 35) 日渡涼, 田村幸英, 島影尚, マイクロ波電磁波を照射されたジョセフソン接合からのカオス発振の評価, 第23回電気学会東京支部茨城支所研究発表会, 2015/11/28.
 - 36) 羽鳥仁人, 栗野孝昭, 野口秀則, 篠原貴洸, 西 剛史, 太田弘道, 周期加熱放射測温法による熱拡散率分布測定法の開発第36回日本熱物性シンポジウム, 2015/10/19.
 - 37) 山本 俊, 大川萌里, 西 剛史, 池田輝之, 太田弘道, 羽鳥仁人, 熱物性顕微鏡によるコンビナトリアル熱電変換材料の熱浸透率測定, 第36回日本熱物性シンポジウム, 2015/10/21.
 - 38) 佐藤優友, 太田弘道, 西 剛史, 栗野孝昭, 野口秀則, 羽鳥仁人, 局所周期加熱法による熱拡散率測定における熱損失の影響評価, 第36回日本熱物性シンポジウム, 2015/10/21.
 - 39) 西 剛史, 山本 俊, 大川萌里, 太田弘道. 熱物性顕微鏡を用いたハイスループットな手法への挑戦. 日本機械学会第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015/10/30.

- 40) 橋本康孝,太田弘道,西剛史,鉛フリーはんだの粘性測定システムの開発,日本金属学会 2016 年春期講演大会,2016/03/23.
- 41) 大川萌里,山本 俊,西 剛史,太田弘道,羽鳥仁人,熱物性顕微鏡を用いた複合材料界面の熱抵抗測定,日本金属学会 2016 年春期講演大会,2016/03/23.
- 42) 篠原貴洗,太田弘道,西 剛史,羽鳥仁人,野口秀則,サーモウエーブアナライザを用いた複合材料の熱拡散率測定,日本金属学会 2016 年春期講演大会,日本金属学会,2016/03/23.
- 43) アハマド エサン, 篠嶋 妥, The Effect of Structural Changes in Si/Ge Amorphous Multi-Layer Films to the Thermal Conductivity, 日本金属学会 2015.3.19.
- 44) リュウ ビン, 篠嶋 妥, 岩瀬 彰宏, 熱的照射による Al-Cu 合金の析出過程の Phase-Field シミュレーション, 日本金属学会 2015.3.19.
- 45) 劉濱, 篠嶋 妥, 岩瀬彰宏, 熱的照射による Al-Cu 合金の析出過程のフェーズフィールドシミュレーション, 軽金属学会第 128 回春期大会 P4 2015.5.16.
- 46) Bin LIU, Yasushi SASAJIMA and Teruyuki IKEDA, Phase field simulation of precipitation process of Si in Mg₂Si, 第 25 回日本 MRS 年次大会 2302 2015.12.8

【受賞等】

- 1) 受賞者名: 齋藤久紀 受賞名: 電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会委員長賞, 授与者: 電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会委員長, 受賞日: 2015/12/11
- 2) 受賞者名: M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine, 受賞名: ITS outstanding research paper award, 授与者: International Thermoelectric Society (ITS), 受賞日: 2015/7/1

【新聞報道等】

- 1) 見出し「学生採用銀行と連携 現場の課題解決に」, 新聞社または雑誌名: 読売新聞, 掲載日: 2016/2/13

【競争的資金獲得】

- 1.申請した競争的資金等の外部資金
- 1) 住友財団, 環境研究助成 (一般研究), 低次元ナノ構造を導入した高効率熱電素子の創製, 5,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 2) 住友電工グループ社会貢献基金, 学術・研究助成, 低次元ナノを有するバルク熱電材料の創製, 2,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 3) キヤノン財団, 産業基盤の創生, 低次元ナノ構造をもつバルク熱電材料の創製, 15,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 4) 岩谷直治記念財団, 岩谷科学技術研究助成, 低次元構造化バルク熱電材料の創製, 2,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 5) JST, さきがけ, 領域: 微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出, 課題名: 流体透過性多孔質熱電材料の創製と新しい熱電変換技術, 40,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 6) 旭硝子財団, 研究奨励, 熱電材料の多孔質化と熱流体透過性熱電変換デバイスの創製, 2,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 7) 日立金属・材料科学財団, 国際交流助成, 150 千円, 研究代表者:池田輝之
- 8) 中部電気利用基礎研究振興財団, 研究助成, 高エネルギー非平衡プロセスによるバルク熱電材料へのナノ低次元構造の導入, 2,000 千円, 研究代表者:池田輝之

- 9) 矢崎科学技術振興記念財団, 一般研究助成 (エネルギー、新材料、情報に関する分野), 流体透過型多孔質熱電素子の創製, 2,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 10) 日本学術振興機構, 二国間交流事業 共同研究, 研究代表者:池田輝之, 共同研究先: S. Kumaran
- 11) 平成 25 年 公益財団法人 軽金属奨学会 教育研究資金・研究補助金, 「アルミニウムにおける水素粒界偏析の第一原理計算」, 250 千円, 2016 年度, 研究代表者:永野隆敏
- 12) 平成 27 年 独立行政法人科学技術振興機構 マッチングプランナー・プログラム「探索試験」(JST), 「革新的大容量通信を実現するためのナノ空孔石英ファイバ技術の開発」, 1,500 千円, 2015 年度~2016 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 13) 平成 27 年度 公益財団法人カシオ科学振興財団 研究助成, 「電界効果によるナノ構造熱電材料の高性能化に関する研究」, 1,000 千円, 平成 28 年 1 月~平成 28 年 12 月, 研究代表者:小峰啓史
- 14) 平成 27 年度 公益財団法人スズキ財団 科学技術研究助成, 「磁場効果を用いたロール型ハイブリッド熱電素子の開発」, 2,000 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 15) 平成 27 年度 公益財団法人御器谷科学技術財団 研究助成, 「低消費電力磁壁移動型メモリを実現するための電流誘起スピン流による高速化」, 1,000 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 16) 平成 27 年 公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団 研究助成, 「磁性体を利用した機能分離型高効率熱電変換素子の開発」, 2,000 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 17) 平成 27 年度テレコム先端技術研究支援センター S C A T 研究費助成, 「電界制御スピン軌道トルクを利用した磁壁移動デバイスの高速化」, 2,000 千円, 平成 28 年度~平成 29 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 18) 平成 28 年度 公益財団法人双葉電子記念財団 自然科学研究助成, 「巨大ラッシュバ効果を利用した磁壁移動型メモリの高速化」, 2,000 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 19) 2015 年度 谷川熱技術振興基金助成研究「鉛フリーはんだ粘度測定システムの開発」, 1,300 千円, 2015 年度~2016 年度, 研究代表者:西剛史
- 20) 2015 年度 茨城大学地域人材プロジェクト「 Casting シミュレーションに資する物性データ取得による技術者の人材育成」, 15 千円, 2015 年度, 研究代表者:西剛史
- 21) 2015 年度 谷川熱技術振興基金助成研究「鉛フリーはんだの合金設計に向けた溶融 Sn-Ag-Cu 合金の粘度測定システム構築に関する研究」, 1,200 千円, 2015 年度, 研究代表者:西剛史
- 22) 軽金属奨学会 教育研究資金「アルミニウム合金における照射エネルギーを利用した組織制御プロセスの探索」, 250 千円, 2016 年度

2. 申請した科学研究費補助金

- 1) 文部科学省 平成 28 年度 挑戦的萌芽研究, 低次元制御量子ナノ構造をもつバルク熱電材料の創製, 5,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 2) 文部科学省 平成 28 年度 新学術領域研究 (領域: ナノ構造情報), 公募研究, 熱電材料中のナノ組織形成プロセスと機能, 6,000 千円, 研究代表者:池田輝之
- 3) 文部科学省 平成 28 年度 基盤(B), 「超音波接合を利用した固相金属の粘性モデル構築」, 2,338 千円, 2016 年度~2018 年度, 研究代表者:永野隆敏
- 4) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(B), 「電界制御ラッシュバ効果による磁壁移動型メモリの高速化」, 19,900 千円, 2016 年度~2019 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 5) 文部科学省 平成 28 年度 挑戦的萌芽, 「磁気異方性の歪み制御による革新的省電力スピンドバイスの創成」, 4,900 千円, 2016 年度~2017 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 6) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(C) (一般), 「鉛フリーはんだの大量生産に向けた共軸二重円筒粘度計によ

- る粘度測定に関する研究」, 4, 100 千円, 成 28 年度～平成 30 年度, 研究代表者:西剛史
- 7) 文部科学省 平成 28 年度 挑戦的萌芽研究, 「複合材料の界面熱物性を正確に実測するためのアプローチ」, 平成 28 年度～平成 30 年度, 研究代表者:太田弘道
 - 8) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(B)(一般), 「放射性廃棄物ガラス固化体の膨張と伝熱」, 18,840 千円, 平成 28 年度～平成 30 年度, 研究代表者:太田弘道
 - 9) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(B)(一般), 「酸化物系ランダム構造の領域分割と物性理解」, 18,980 千円, 平成 28 年度～平成 30 年度, 研究代表者:柴田浩幸
 - 10) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(C), 「歪エネルギー駆動による超微細 Cu 配線の結晶粒粗大化プロセス開発」, 2,610 千円, 2016 年度～2018 年度, 研究代表者: 篠嶋 妥
 - 11) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(S), 「超塑性現象適用による新接合技術の開発と適用によるワイドバンドギャップ半導体性能の革新」, 6,100 千円, 2016 年度～2020 年度, 研究代表者: 大貫 仁
 - 12) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(A), 「イオン・レーザー複合照射場による超非平衡合金構造作製と物性制御への応用」, 2,500 千円, 2016 年度～2019 年度, 研究代表者: 岩瀬 彰宏
 - 13) 文部科学省 平成 28 年度 基盤研究(B), 「イオン・レーザー複合照射場による超非平衡合金構造作製と物性制御への応用」, 2,500 千円, 2016 年度～2019 年度, 研究代表者: 岩瀬 彰宏

3.採択された競争的資金等の外部資金

- 1) 平成 27 年度エネルギー・環境新技術先導プログラム, 革新的ナノスケール制御による高効率熱電変換システムの実現, 100,000 千円, 池田輝之 (研究代表者), 大貫仁, 小峰啓史 (以上, 茨城大学工学部附属グリーンデバイス教育研究センター), 長谷川靖洋 (埼玉大), 木植秀之 (飛田理化硝子製作所), 村田正行 (産業技術総合研究所)
- 2) 日立金属・材料科学財団, 国際交流助成, 150 千円, 研究代表者:池田輝之
- 3) 平成 27 年度 公益財団法人スズキ財団 科学技術研究助成, 「磁場効果を用いたロール型ハイブリッド熱電素子の開発」, 1,500 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 4) 平成 27 年度 公益財団法人御器谷科学技術財団 研究助成, 「低消費電力磁壁移動型メモリを実現するための電流誘起スピン流による高速化」, 1,000 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 5) 平成 27 年 公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団 研究助成, 「磁性体を利用した機能分離型高効率熱電変換素子の開発」, 1,700 千円, 平成 28 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 6) 平成 27 年度テレコム先端技術研究支援センター SCAT研究費助成, 「電界制御スピン軌道トルクを利用した磁壁移動デバイスの高速化」, 2,000 千円, 平成 28 年度～平成 29 年度, 研究代表者:小峰啓史
- 7) 平成 27 年 茨城大学地域人材プロジェクト「 Casting シミュレーションに資する物性データ取得による技術者の人材育成」, 15 千円, 2015 年度, 研究代表者:西剛史
- 8) 軽金属奨学会 教育研究資金「アルミニウム合金における照射エネルギーを利用した組織制御プロセスの探索」, 250 千円, 2015 年度, 研究代表者: 篠嶋 妥

4.採択された科学研究費補助金

- 1) 文部科学省 平成 27 年度 基盤研究(B), 「ナノスケール制御によるナノワイヤー熱電変換素子の巨大ゼーベック効果発現と機構解明」, 8,610 千円, 2015 年度～2017 年度, 研究代表者:埼玉大学 長谷川靖洋
- 2) 文部科学省 平成 27 年度 基盤研究(C), 「ディラック電子系に対する量子ドット導入による熱電性能の増強」, 8,610 千円, 2015 年度～2017 年度, 研究代表者:青野友祐
- 3) 文部科学省 平成 27 年度 基盤研究(B) (25289258h), 「3 次元実装用低ひずみ・高アスペクト比 TSV 開発」,

200 千円, 2012 年度～2015 年度, 研究代表者: 大貫 仁

- 4) 文部科学省 平成 27 年度 基盤研究(B) (26289246), 「高エネルギー非平衡状態を利用した熱電材料のナノ構造化と新機能」, 50 千円, 2014 年度～2017 年度, 研究代表者: 池田 輝之

茨城大学重点研究

「グリーンデバイス開発研究」

茨城大学工学部附属グリーンデバイス教育研究センター

2015年度報告書

発行日 平成28年4月

発行者 茨城大学 工学部 マテリアル工学科
教授 池田 輝之
〒316-8511 日立市中成沢町4-12-1
Tel: 0294-38-5066 Fax: 0294-38-5226

※禁無断転載

茨城大学重点研究

<http://www.ibaraki.ac.jp/generalinfo/activity/researching/juuten/>

茨城大学工学部附属教育研究センター

<http://www.eng.ibaraki.ac.jp/research/centers/index.html>

グリーンデバイス教育研究センター

<http://www.eng.ibaraki.ac.jp/research/centers/device/index.html>